

**Nichtionische polyethoxylierte Tenside in
methansulfonsauren Zinn- und Zinn-Silber-Elektrolyten**

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften

der Technischen Universität Dresden

von

Susanne Wehner

Dresden

2005

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Universität Dresden in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. W. Plieth angefertigt, dem ich an dieser Stelle für die Themenstellung, die jederzeit gewährte Unterstützung und wissenschaftlichen Diskussionen danke.

Herrn Dr. A. Bund gilt mein großer Dank für die permanente Gesprächsbereitschaft, die zahlreichen theoretischen und praktischen Ratschläge und Hinweise.

Bei der Atotech Deutschland GmbH, namentlich Herrn Dr. W. Richtering und Herrn Dr. P. Köhlkamp, möchte ich mich für die gewährte fachliche und materielle Unterstützung bedanken.

Ebenso gilt mein Dank Frau E. Kern für die REM-Aufnahmen und die EDX-Analysen, Frau Dr. U. Rammelt für die Diskussionen über die Elektrochemische Impedanzspektroskopie, Frau I. Rudolf und Herrn H. Schlieder (Institut für Anorganische Chemie) für die vorgenommenen XRD-Messungen sowie Frau D. Wuttig, Herrn D. Thiemig und Herrn R. Send für die durchgeführten Experimente.

Anerkennen möchte ich die gut durchdachte Bearbeitung bei apparativen Problemen durch Herrn M. Gestrich sowie die Anfertigung und Instandhaltung elektrischer Arbeits- und Hilfsmittel durch Herrn W. Otte.

Den übrigen Mitarbeitern des Arbeitskreises und den Mitgliedern des Institutes für Physikalische Chemie und Elektrochemie gilt für ihre Hilfsbereitschaft mein herzlicher Dank.

Nicht versäumen möchte ich, mich auch bei nichtgenannten Personen, die mittel- und unmittelbar zu dieser Arbeit beigetragen haben, zu bedanken.

Für die moralische und tatkräftige Unterstützung, die ich durch meine Familie und Freunde erfahren habe, bin ich sehr dankbar.

Wichtige Akronyme und Symbole	IV
1 Einleitung	1
2 Motive für Untersuchungen an Zinn und Zinnlegierungen	3
2.1 Einsatz von elektrochemisch abgeschiedenem Zinn - Bleiverbot und Alternativen	3
2.1.1 Reinzinn	5
2.1.2 Binäre Zinnlegierungen	7
2.1.2.1 Zinn-Silber	8
2.1.2.2 Zinn-Kupfer	9
2.1.2.3 Zinn-Bismut	9
2.1.3 Ternäre Zinnlegierung	10
2.2 Die Grundlagen der elektrolytischen Zinnabscheidung	10
2.3 Elektrolyte zum galvanischen Verzinnen	13
2.3.1 Saure Zinnelektrolyte	13
2.3.1.1 Fluoroboratelektrolyt	13
2.3.1.2 Schwefelsaurer Zinnelektrolyt	14
2.3.1.3 Phenolsulfonsäureelektrolyt	14
2.3.1.4 Methansulfonsaurer Elektrolyt	14
2.3.2 Basische Zinnelektrolyte - Alkalistannatelektrolyte	15
2.3.3 Zinnelektrolyt im Neutralbereich - Pyrophosphatelektrolyt	15
2.3.4 Binäre Legierungsabscheidung	16
2.3.4.1 Zinn-Silber-Legierungsabscheidung - Potentialangleich durch Komplexbildung	16
2.4 Organische Zusätze für die Zinnabscheidung	17
2.4.1 Oberflächenaktive Substanzen	18
2.4.2 Oxidationsstabilisatoren	19
2.4.3 Kornverfeinerer und Glanzbildner	20
2.4.4 Wirkungsweise von Zusätzen	20
2.4.4.1 Modell der lokalen Perforation	21
2.4.4.2 Adsorption von Additiven	22
2.4.4.3 Konzept der harten und weichen Lewis Säuren und Basen nach Pearson	23
2.4.5 Untersuchungsmethoden	24
2.4.5.1 Elektrochemische Quarzmikrowaage	25
2.4.5.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie	31
2.4.5.2.1 Der Bedeckungsgrad	34
2.4.5.3 Röntgendiffraktometrie an Zinnschichten	36
2.4.5.3.1 Texturbestimmung	36

3	Versuchsanordnungen und Durchführungsbedingungen	37
3.1	Elektrolyte	37
3.1.1	Zinn-Methansulfonsäure-Elektrolyt	37
3.1.2	Solderplate High Speed-Matt-Elektrolyt	37
3.1.3	Zinnfreie Methansulfonsäurelösung	37
3.1.4	Silbermethansulfonsäureelektrolyt	37
3.1.5	Zinn-Silber-Methansulfonsäure-Elektrolyt	37
3.2	Nichtionische polyethoxylierte Tenside	38
3.3	Meßmethoden	38
3.3.1	Potentialabhängige Untersuchungen	38
3.3.2	Arbeitsbedingungen bei der Elektrolyse	39
3.3.2.1	Vorbehandlung der Substrate	39
3.3.2.2	Elektrolyse in der Hullzelle	39
3.3.2.3	Galvanostatische Abscheidungen im Dreielektrodensystem	39
3.3.2.4	Untersuchungen mit der Elektrochemischen Quarzmikrowaage	40
3.3.3	Röntgendiffraktometrie	42
3.3.4	Elektrochemische Impedanzspektroskopie	43
3.3.5	Rasterelektronenmikroskopie und Energiedispersive Röntgenspektroskopie	43
3.3.6	Tensiometrie	43
4	Ergebnisteil und Diskussion	44
4.1	Effekte polyethoxylierter Tenside in methansulfonsauren Zinnelektrolyten	44
4.1.1	Zyklovoltammetrie in tensidfreiem und -haltigen Zinnelektrolyten	45
4.1.2	Stromausbeuten aus Zyklovoltammetrie und Abscheidungen in der Hullzelle	51
4.1.3	Charakterisierung galvanostatischer Reinzinnabscheidungen	53
4.1.3.1	Abscheidungen in der Hullzelle	53
4.1.3.1.1	Makroskopische Beurteilung	53
4.1.3.1.2	Mikroskopische Beurteilung	54
4.1.3.1.3	Fremdatomeinbau	58
4.1.3.2	Zinnabscheidungen auf der Elektrochemischen Quarzmikrowaage	58
4.1.3.2.1	Tensidfreier, Solderplate HS-M und Pluronic RPE 3110-haltiger Elektrolyt	59
4.1.3.2.2	Charakteristik bei Zinnabscheidungen mit naphthalinhaltigen Tensiden	67
4.1.3.2.3	Bestimmung von Stromausbeuten mit Elektrochemischer Quarzmikrowaage	70
4.1.3.2.4	Detektion rauigkeitsinduzierter Schwingungen mit der Quarzmikrowaage	72
4.1.3.3	Texturkoeffizienten von Reinzinnabscheidungen	75
4.1.4	Untersuchungen zur Adsorption nichtionischer polyethoxylierter Tenside	77
4.1.4.1	Adsorptions- und Reinheitsuntersuchungen mit der Quarzmikrowaage	77

4.1.4.2	Elektrochemische Impedanzspektroskopie in Zinnelektrolyten	79
4.1.4.2.1	Elektrochemische Impedanzspektroskopie an Kupfer	79
4.1.4.2.2	Elektrochemische Impedanzspektroskopie an Zinn	80
4.2	Charakteristische Größen von Tensidlösungen - Tensiometrie	82
4.3	Untersuchungen zur binären Zinn-Silber-Legierungsbildung	84
4.3.1	Zyklovoltammetrie in methansulfonsauren Silberelektrolyten	84
4.3.2	Galvanostatische Silberabscheidungen	85
4.3.3	Zyklovoltammetrie in methansulfonsaurem Zinnelektrolyten	86
4.3.4	Charakterisierung von methansulfonsaurem Zinn-Silber-Elektrolyten	87
4.3.4.1	Potentiodynamische Untersuchungen in Zinn-Silber-Elektrolyten	87
4.3.4.2	Galvanostatische Abscheidungen aus Zinn-Silber-Elektrolyten	88
4.3.4.3	Röntgendiffraktometrie an Zinn-Silber-Schichten	91
5	Zusammenfassung und Ausblick	93
6	Anhang	98
6.1	Stromausbeuten und deren Berechnung	98
6.2	Impedanzspektren in tensidfreien und -haltigen Zinnelektrolyten	100
6.3	Texturkoeffizienten von Reinzinnschichten	102
6.4	Angaben zur Röntgendiffraktometrie an Zinn-Silber-Schichten	103
	Referenzen	105

Wichtige Akronyme und Symbole

AE	Arbeitselektrode
AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i> , Rasterkraftmikroskopie
AP	Nonylphenolethoxylat
AT	Arbeitstemperatur
BNO	Naphthalinethoxylat
CV	<i>Cyclic Voltammetry</i> , Zyklovoltammetrie
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
EQCM	<i>Electrochemical Quartz Crystal Microbalance</i> , Elektrochemische Quarzmikrowaage
FA	N,N-Bis(polyoxyethylen)octadodecylamin
GE	Gegenelektrode
HLB	<i>hydrophilic lipophilic balance</i>
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i>
HSAB	Konzept der <i>Hard and Soft Lewis Acids and Bases</i>
HS-M	<i>high speed matt</i> , Mattglanzelektrolyt zur Hochgeschwindigkeitsabscheidung
HZ	Hüllzelle
MSA	<i>Methansulfonic acid</i> , Methansulfonsäure
OCP	<i>open circuit potential</i> , Ruhepotential
POELE	Polyoxyethylenlaurylether
RE	Referenzelektrode
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RT	Raumtemperatur
SPK	Strom-Potential-Kurve
TU	<i>Thiourea</i> , Thioharnstoff
XRD	Röntgendiffraktometrie
a	Aktivität
A	Fläche
c	Konzentration
cmc	kritische Mizellbildungskonzentration
C	Konstante
C _{DS}	Kapazität der elektrochemischen Doppelschicht
C _{SB}	Sauerbrey-Konstante ($C_{SB} = 226 \text{ Hz cm}^2 \mu\text{g}^{-1}$)
d	Schichtdicke
E	Redoxpotential
E ⁰	Standardpotential des entsprechenden Redoxpaares
f	Frequenz

f_R	Resonanzfrequenz
F	Faraday-Konstante ($F = 96485 \text{ A s mol}^{-1}$)
i	Elektrische Stromdichte
I	Elektrische Stromstärke
L	Induktivität
n	Stoffmenge
m	Masse
M	Molare Masse
Q	Elektrische Ladungsmenge
R	elektrischer Widerstand
	Universelle Gaskonstante ($R = 8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)
t	Zeit
T	Temperatur
T_S	Schmelztemperatur
TC	Texturkoeffizient
U	Elektrische Spannung
U_{NHE}	Elektrodenpotential der Standardwasserstoffelektrode unter Standardbedingungen
U_{SHE}	Elektrodenpotential bezogen auf die gesättigte Kalomelektrode
w	Halbwertsbreite der Resonanzkurve
Y	Elektrische Admittanz
z	Anzahl ausgetauschter Elektronen
Z	Impedanz
δ	Eindringtiefe der Scherwelle in das angrenzende Medium
E_0	Elektrische Feldkonstante im Vakuum ($8,854 \cdot 10^{-12} \text{ A s V}^{-1} \text{ m}^{-1}$)
η	Stromausbeute
η_{FI}	Viskosität der Flüssigkeit
ϵ_r	Dielektrizitätskonstante
ξ	horizontaler Rauigkeitsparameter
Θ	Oberflächenbedeckung
μ_Q	Schermodul des Schwingquarzes (AT-Quarz: $\mu_Q = 2.957 \cdot 10^{10} \text{ N m}^{-2}$)
ρ	Dichte
ρ_{FI}	Dichte der Flüssigkeit
ρ_Q	Dichte des Quarzes ($\rho_Q = 2648 \text{ kg m}^{-3}$)
σ	Oberflächenspannung
u	Vorschubgeschwindigkeit
φ	Phasenwinkel
ω	Kreisfrequenz

1 Einleitung

Elektrolytisch erzeugte Zinnschichten werden bei der Weißblechproduktion, für Lagerwerkstoffe, Letternmetalle, Bronzen und Weichlote eingesetzt. Zinn-Blei-Beschichtungen mit Legierungsverhältnissen zwischen 60 – 98 Masseprozent Zinn sind in der Elektrotechnik und Elektronik, aufgrund ihrer guten mechanischen Eigenschaften und der technischen Zuverlässigkeit, bei der Herstellung elektronischer Baugruppen weit verbreitet.

Blei ist jedoch toxisch und belastet die Umwelt, weshalb durch die Europäische Union das Verbot von Blei in elektronischen Bauteilen durch die Richtlinien des WEEE (*Waste from Electrical and Electronic Equipment*) und der RoHS (*Restriction of Use of Certain Hazardous Substances*) ab dem 01.07.2006 vorgeschrieben wurde.

Als bleifreie lötbare Oberflächen werden vor allem Reinzinn, binäre und ternäre Zinnlegierungen mit Silber, Kupfer und Bismut diskutiert. Welche bleifreie Lotschicht eingesetzt werden kann, hängt dabei im wesentlichen vom verwendeten Lot und der Art des Bauteiles ab.

Auch einige zinnfreie metallische Überzüge etablieren sich als lötfähige Schichten. Für die Fertigung von Leiterplatten werden autokatalytische oder auf Ladungsaustausch basierende Verfahren, wie z.B. chemisch Silber und chemisch Nickel/Gold, bei elektrischen Steckverbindern elektrolytisch aufgebraute Nickel/Phosphor-Schichten eingesetzt.

Metallfreie lötbare Polymerschichten, die sogenannten OSP (*Organic Solder Preservative*) und OCC (*Organic Copper Coat*) gelten als Nischenlösungen.

Bei der Verwendung von Reinzinn stellt die während der Lagerung oder im verbauten Zustand spontan auftretende Whiskerbildung das Hauptproblem dar, da bei engen Abständen zwischen Bauteilanschlüssen die Gefahr der Kurzschlußbildung besteht. Art und Ausmaß der inneren Spannungen in galvanisch aufgebrauchten Schichten entscheiden über die Tendenz zur Whiskerbildung und werden von den Prozeßparametern, dem Substrat sowie der Art und dem Gehalt von Fremdatomen in der Schicht beeinflusst.

Wenn Zinn ein Fremdmetall zulegiert wird, kann die Whiskerbildung merklich unterdrückt werden. Zudem wird die notwendige Löttemperatur, die im wesentlichen von der Schmelztemperatur des Lotmetalls abhängt, durch eine Legierungsbildung herabgesetzt. Ein prinzipielles Problem der galvanischen Legierungsabscheidung ist jedoch die stromdichteabhängige Legierungsverteilung; hohe Stromdichten begünstigen im allgemeinen den Zinneinbau. Geringe Abweichungen von der eutektischen Legierungszusammensetzung führen bei Zinn-Silber- und Zinn-Kupfer-Beschichtungen zu einer stark erhöhten Schmelztemperatur.

Zinn-Silber-Schichten erfüllen alle wesentlichen Anforderungen an eine lötbare Beschichtung; die hohen Stromdichten der methansulfonsauren Zinn-Blei-Verfahren sowie deren Kosten können jedoch nicht erreicht werden.

Eine preisgünstigere Alternative als Zinn-Silber- sind Zinn-Kupfer-Elektrolyte, die mit hohen Stromdichten betrieben werden können, bei denen jedoch gewisse prozeßanalytische Probleme aufgrund des geringen Kupfergehaltes auftreten.

Ähnlich den Zinn-Blei-Legierungen läßt sich im Zinn-Bismut-System der Schmelzpunktsbereich einstellen, die Bismutpreise ähneln denen für Zinn und die schmierenden Eigenschaften der Schicht denen der Zinn-Blei-Schichten. Bei hoher Temperaturbelastung können jedoch eutektische Zinn-Bismut-Inseln gebildet werden, die für manche Anwendungen erforderliche mechanische Stabilität nicht gewährleisten.

Organische Substanzen beeinflussen bei allen genannten bleifreien Alternativen maßgeblich die Qualität der elektrolytisch erzeugten Schichten. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es deshalb sowohl den Einfluß verschiedener nichtionischer polyethoxylierter Tenside in methansulfonsauren Zinn- und Zinn-Silber-Elektrolyten zu untersuchen als auch die daraus erfolgten Abscheidungen zu charakterisieren.

Im Kapitel 2 wird näher auf die wesentlichen Vor- und Nachteile der alternativen bleifreien Lotschichten, die Grundlagen der elektrolytischen Zinn- und Zinnlegierungsabscheidung sowie die gebräuchlichsten Elektrolyte und organischen Zusätze eingegangen, zudem werden einige Charakterisierungsmöglichkeiten aufgeführt.

Die experimentellen Bedingungen und Meßmethoden werden in Kapitel 3 genannt.

Kapitel 4 umfaßt die Untersuchungsergebnisse klassischer und sich etablierender elektrochemischer Methoden wie der Zyklovoltammetrie, der Elektrochemischen Impedanzspektroskopie bzw. der Elektrochemischen Quarzmikrowaage. Außerdem werden die Resultate aus analytischen (Energiedispersive Röntgenspektroskopie, Tensiometrie), mikroskopischen Verfahren (Rasterelektronenmikroskopie) und Röntgendiffraktometrie dargelegt und diskutiert.

Aussagen zur Elektrodenkinetik der Reinzinn- bzw. Zinn-Silber-Legierungsabscheidung erfolgten durch zykovoltammetrische Studien.

Galvanostatische Zinnabscheidungen aus tensidfreien und -haltigen Elektrolyten, auf unterschiedlichen Substraten bei verschiedenen Stromdichten wurden vor allem mit der elektrochemischen Quarzmikrowaage, aber auch der Hullzelle, in Kombination mit Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert. Die Schwingquarzmethode, die simultan elektrochemische und mikrogravimetrische Aussagen zuläßt, gab wertvolle Rückschlüsse auf die Wirkungsweise nichtionischer polyethoxylierter Verbindungen. Sie wurde neben der Elektrochemischen Impedanzspektroskopie zur Charakterisierung des Adsorptionsverhaltens eingesetzt.

Die Untersuchungen zur Zinn-Silber-Legierungsabscheidung richteten sich in erster Linie auf die qualitative und analytische Charakterisierung der elektrolytisch erzeugten Schichten.

In Kapitel 5 werden die gewonnenen Ergebnisse zusammengefaßt und daraus resultierende Ausblicke gegeben.

Dem Anhang sind wichtige Meßdaten beigelegt.

2 Motive für Untersuchungen an Zinn und Zinnlegierungen

Die folgenden Kapitel befassen sich mit dem Einsatz von elektrolytisch erzeugten Zinnüberzügen, dem bevorstehenden Bleiverbot und einer Übersicht zu den praktikabelsten Alternativen, mit einer Charakteristik ihrer Vor- und Nachteile (Kap. 2.1). Es werden die Grundlagen der galvanischen Zinnabscheidung (Kap. 2.2), die gebräuchlichsten Elektrolyte (Kap. 2.3) sowie verwendete organische Zusätze (Kap. 2.4), deren Wirkungsweise (Kap. 2.4.4) und einige Methoden zu ihrer Untersuchung (Kap. 2.4.5) vorgestellt.

2.1 Einsatz von elektrochemisch abgeschiedenem Zinn - Bleiverbot und Alternativen

Die galvanische Verzinnung entwickelte sich in der Mitte des vergangenen Jahrhunderts, bedingt durch die Materialeinsparung gegenüber der Feuerverzinnung, und ist für viele technische Anwendungen bedeutend. Elektrolytisch abgeschiedenes Zinn wird bei der Weißblechherstellung für Lebensmittelverpackungen, Luft- und ÖlfILTER in Kraftfahrzeugen [1a] eingesetzt. Zinn wird ferner aufgrund seiner günstigen Gleit- und Schmiereigenschaften als Lagermaterial gebraucht, das gute Korrosionseigenschaften aufweist [1b, 2]. Auch beim Kunststoffgalvanisieren (besonders von ABS) findet Zinn nicht nur als Überzugsmaterial, sondern auch bei der Aktivierung der Oberfläche durch Austauschreaktion mit Palladium Verwendung [1c, 3a].

Von großer Bedeutung ist der Einsatz von Zinn als Bleizinnlegierung für die Herstellung und Veredlung von Bauelementen im Bereich der Elektrotechnik und Elektronik.

Das Schwermetall Blei ist jedoch toxisch und beeinträchtigt u.a. das Nerven- und Fortpflanzungssystem, weswegen nicht nur Bleirohre als Trinkwasserleitungen und der Zusatz von Bleitetraalkylen zu Kraftstoffen, sondern auch Bleimennige in Korrosionsschutz-Grundanstrichen verboten wurden. Zwar stellt die Verarbeitung von bleihaltigen Loten, die nur etwa 2 % zum weltweiten Bleiverbrauch beiträgt [4], und der Umgang mit wässrigen Bleizinnelektrolyten zur galvanischen Beschichtung von Bauteilen keine unmittelbare Gesundheitsgefährdung für die damit beschäftigten Personen dar, wenn die entsprechenden Sicherheitsanweisungen eingehalten werden, doch kommt es zur Umweltbelastung, wenn elektronische Geräte verschrottet und auf Deponien gelagert werden. Die Korrosion der Lotstellen in Elektronikschrott und das Auslaugen des Bleis ruft Kontamination des Wasserkreislaufes und biologischer Systeme hervor, die große Umweltprobleme mit sich bringen können.

Bei der Flip Chip Montage integrierter Schaltkreise ist es notwendig geworden, Blei möglichst auszuschließen, da die darin enthaltenen Verunreinigungen von U, Th, Po sowie dem Radioisotop ^{210}Pb Funktionsstörungen in Speicherbauteilen verursachen können [4, 5].

Das Bleiverbot und der Einsatz bleifreier lötharer Schichten sind gesetzlich sowohl in der WEEE (*Waste Directive on Electric and Electronic Components* – Abfall aus elektrischen und elektronischen Geräten) als auch in der RoHS (*Restriction of Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment* – Einschränkung des Gebrauchs bestimmter gefährlicher Stoffe in elektrischen Anlagen) und der Altautoverordnung (*End of Life Vehicles*) verankert und sollen ab dem 01.07.2006 in Kraft treten. Die Europäische Union und Japan [6] nehmen, was die Einsatzbeschränkungen von Blei anbelangt, eine Vorreiterrolle ein. Eine Übersicht zur Problematik der bleifreien Lote und möglicher Alternativen ist z.B. in [7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16] aufgeführt. Hilfestellungen bei der Einführung bleifreier Lote in die Praxis werden in [17] gegeben.

Als wesentliche Anforderungen, die an bleifreie Lote gestellt werden, gelten gleiche bzw. bessere Eigenschaftsmerkmale als die des probaten Sn-Pb. Der Schmelzpunkt bleifreier Alternativen sollte ähnlich dem des Zinn-Blei-Lotes, speziell des eutektischen 63Sn-37Pb (Zahlenangaben in Gewichtsprozent), ($T_s = 183^\circ \text{C}$) sein. Ferner sollten eine gute Lötbarkeit und kurze Benetzungszeiten gegeben sein. Die Verbindungen sollten gleiche oder bessere physikalische, metallurgische und mechanische Eigenschaften als Sn-Pb-Lote aufweisen, d.h. ähnliche elektrische und thermische Leitfähigkeit, Benetzbarkeit, Korrosionsstabilität, Duktilität, Mikrostrukturstabilität, Ermüdungsbeständigkeit, Lager-, Gebrauchsfähigkeitsdauer, Elongation, Wärmeschock- und Widerstandsverhalten. Außerdem ist die Kompatibilität zu bleifreien Lötmittelsystemen zu gewährleisten. Die Abscheidungsbedingungen und Prozeßtechnologie sollten ähnlich dem von Sn-Pb sein und Hochgeschwindigkeitsabscheidung zulassen. Überdies spielt eine ausreichende Erhältlichkeit bei moderaten Kosten eine wichtige Rolle. Daß der verwendete Bleiersatz nicht toxisch sein soll, versteht sich von selbst.

Der Fülle der Anforderungen an die bleifreie Alternative kann nicht ohne weiteres entsprochen werden. Verstärkt wird der Einsatz von Reinzinn und Zinnlegierungen diskutiert, bei denen dem Zinn elektropositivere Elemente zulegiert sind. Den binären eutektischen SnAg3.5, SnCu0.7, SnBi58 und ternären bzw. quaternären nichteutektischen Legierungen SnAgCu, SnAg3.5Bi3, SnBi7.5Ag2, SnBi7.5Ag2Cu0.5 (Zahlenangaben entsprechen Masseprozent) kommt dabei die größte Bedeutung zu. Ein wesentlicher Nachteil aller Bleiersatzmöglichkeiten ist die, im Vergleich zu Zinn-Blei-Loten, fehlende Angabe zur Langzeitzuverlässigkeit. Bei bleifreien Legierungen entstehen oftmals höhere Materialkosten und durch den Gebrauch von Komplexbildnern Probleme bei der Abwasserbehandlung. Die Stromdichteabhängigkeit der Legierungsverteilung und das Zementieren von Ag, Cu bzw. Bi auf Reinzinnanoden stellen weitere prozeßtechnische Schwierigkeiten dar.

Als Nischenlösungen werden zinnfreie teilweise außenstromlos erzeugte Schichtsysteme wie Ni/Pd(/Au), Ni/P(/Au), Ag sowie OSP (*Organic Solder Preservative*) und OCC (*Organic*

Copper Coat) angesehen; ein Überblick verschiedener Eigenschaften erfolgt in [12, 18, 19, 20].

Auf Reinzinn und einige der binären zinnhaltigen Legierungen, die bereits industriell genutzt werden [32], wird im folgenden näher eingegangen.

2.1.1 Reinzinn

Die Vorteile bei Einsatz von Reinzinnschichten als bleifreier Alternative liegen in der Verwendung der bestehenden Zinn/Blei-Elektrolyt-Anlagen, der Möglichkeit der Hochgeschwindigkeitsabscheidung, den vergleichbaren Kosten und der analogen Abwasserbehandlung wie bei Sn-Pb-Elektrolyten.

Ein wesentlicher Nachteil beim Einsatz von Reinzinn als bleifreie lötbare Schicht ist die Bildung von Whiskern. Whisker sind u.U. mehrere Millimeter lange Einkristalle, die während der Lagerung oder in verbautem Zustand entstehen können und zu Kurz- und Nebenschlüssen zwischen den immer dichter gepackten Bauteilen führen. Bei der fortschreitenden Miniaturisierung von elektronischen Schaltungen können Whisker verheerende Auswirkungen haben; dabei sei besonders auf Störungen von Signal- und Steuerungsanlagen im Personenverkehr und Transportwesen hingewiesen.

Um dem Whiskerwachstum entgegenzuwirken, wurde Blei eingesetzt, das bereits ab einem Anteil von 1 % das Whiskerwachstum drastisch reduziert [21], aber auch eine Whiskerbildung auf Messing nicht verhindern kann [22]. Ebenso wie bleihaltige „Verunreinigungen“ vermindert Bismut das Whiskerwachstum [22, 28].

Nach kontroverser Debatte wird die Whiskerbildung dem Auftreten von Innenspannungen zugeschrieben. Im Kontext mit der Whiskerbildung werden daher die Art des Elektrolyten, Abscheidungsstromdichte, Temperatur, Glanzbildner, Substrat, „Verunreinigungen“, Schichtdicke, Kornstruktur sowie externe mechanische Belastungen diskutiert [23]. Alle Parameter besitzen eine signifikante Auswirkung auf die Bildung von Whiskern, wobei die Kornstruktur und -größe sowie organische Verunreinigungen eine Schlüsselrolle beim Whiskerwachstum spielen [24, 25]. Die Bildung von Whiskern unter elektrischer Belastung [26] wurde ebenso wie der Einfluß des verwendeten Säureanions im Elektrolyten [27] untersucht.

Die Korngröße wird bei Reinzinnschichten vor allem durch die Abscheidungsstromdichte und die Zugabe organischer Additive bestimmt. So werden bei Mattzinnscheidungen Korn Durchmesser von etwa 3 – 8 µm erhalten, die im thermodynamischen Gleichgewicht vorliegen [13]. Bei Glanzzinnscheidungen dagegen, die eine feldorientierte nadelförmige Struktur mit einer Kristallitgröße kleiner 1 µm aufweisen, führt die Rekristallisation als treibende Kraft zur Whiskerbildung.

Überdies werden in galvanisch abgeschiedenen Schichten durch die Mitabscheidung von organischen Verbindungen wie Glanzbildnern u.ä. innere Spannungen im Überzug

hervorgerufen, die zur Whiskerbildung führen. Wenn der Einbau der Zusätze an den Korngrenzen der Zinnabscheidung erfolgt, dann sollten die Spannungen und der Fremdatomgehalt zurückgehen, wenn die elektrolytisch erzeugten Zinnschichten aus größeren Kristalliten bestehen. Zudem wird durch eine verringerte Anzahl von Korngrenzen auch der Materialtransport herabgesetzt. Es gilt daher den Einbau von organischen Verbindungen in galvanisch abgeschiedenen Schichten zu minimieren und nur Additive zu verwenden, die im Prozeß relativ stabil sind und keine bzw. wenig Abbauprodukte bilden. Eine weit verbreitete Methode zur Analyse organischer Zusätze ist die Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie (HPLC – *High Performance Liquid Chromatography*).

Die Bildung von Whiskern wird ebenfalls durch das verwendete Substratmaterial beeinflusst [28]. Vor allem bei Direktabscheidungen auf Messing kommt es aufgrund innerer Spannungen, die durch Diffusion von Zink in die Zinnschicht hervorgerufen werden, zur Whiskerbildung. Dabei zeigen Glanzzinnschichten wegen der zahlreichen für den Materialtransport zur Verfügung stehenden Korngrenzen eine besonders starke Tendenz zur Ausbildung der Einkristalle. In der Praxis werden deshalb auf Messing vor allem Sperrschichten aus Nickel aufgebracht, um die Zinkdiffusion in Zinn zu unterbinden. Sperrschichten aus Cu sind nach [29] weniger wirksam, da durch Diffusion die intermetallische Verbindung Cu_6Sn_5 entsteht, die Druckspannungen und somit die Bildung von Whiskern hervorruft. Auch hier gilt, daß feinkörnige Abscheidungen die Diffusion entlang der Korngrenzen unterstützen und somit die Entstehung intermetallischer Verbindungen und Innenspannungen begünstigen. Die durch Wärmebehandlung gebildete intermetallische Phase Cu_6Sn_5 wirkt laut [30] ähnlich der Untervernickelung als Diffusionsbarriere.

Die Ausbildung von Whiskern kann sowohl bei der Lagerung als auch im verarbeiteten Zustand erfolgen. Wenn galvanische Abscheidungen dagegen aufgeheizt werden (bei 150° C über 1 Stunde), bewirkt der sich unter diesen Bedingungen vollziehende Relaxationsprozeß die Bildung von Hillocks (Hügeln) [29], die aufgrund ihrer Ausdehnung (ca. 3 µm) kaum zu Kurzschlüssen führen.

Für gewöhnlich besitzen Mattzinnschichten eine bessere Lagerfähigkeit und eine geringere Tendenz zur Whiskerbildung als Glanzzinnschichten und sind zudem umschmelzbar [7]. Umgeschmolzenes Zinn neigt nicht zur Whiskerbildung [7], tendiert jedoch zur Kantenverarmung, d.h., daß an den Kanten die Beschichtung relativ dünn ist, was Probleme bei der Lötbarkeit und Korrosion hervorrufen kann [17a]. Spannungsabbautempera führt zudem prinzipiell zu relativ dicken Oberflächenoxidschichten, die sich nachteilig auf die Benetzungseigenschaften der Oberfläche mit Lot auswirken, allerdings durch spezielle Zusätze vermindert werden können [31]. Feuerverzinnte Beschichtungen gelten als whiskerfrei [32].

Die bei Lagerung, durch die Affinität von Zinn zu Sauerstoff entstehenden Oberflächenoxide führen ebenfalls zu Druckspannungen, Whiskerbildung und herabgesetzter Lötbarkeit.

Um der Whiskerbildung entgegenzuwirken, ist die Optimierung der wesentlichen Einflußfaktoren wichtig. Deshalb wird das Abscheiden von bis zu 10 µm starken Zinnschichten auf 2 – 3 µm starke Nickelzwischenschichten, das Aufschmelzen (Reflow-Verfahren) bzw. das Tempern empfohlen [32]. Das bei der Reflow-Technik mögliche Entnetzen, durch Ausgasen organischer Bestandteile bei hohen Gehalten selbiger in der Schicht, muß dabei jedoch berücksichtigt werden. Da, wie bereits erwähnt, ein hohes Maß an organischen Einschlüssen in der Zinnbeschichtung die „Inkubationszeit“ für die Bildung von Whiskern verkürzt, ist ein maßvoller Einsatz von Additiven anzustreben.

Ein weiterer Nachteil von Reinzinnschichten ist die als Zinnpest bekannte allotrope Umwandlung von β - in α -Zinn bei 13.2° C [33]. Diese, unter Volumenzunahme stattfindende Reaktion, spielt jedoch beim Einsatz von Zinn in extremer Kälte (Kühltechnik) eher eine Rolle als im herkömmlichen Temperaturfenster. Die Zugabe von Kupfer [34], Blei, Antimon oder Bismut [1d, 22] stellt eine wirkungsvolle Maßnahme zur Vermeidung der Zinnpest dar; das Zulegieren von Fremdmetallen erniedrigt bzw. unterdrückt also nicht nur die Neigung zur Whiskerbildung.

2.1.2 Binäre Zinnlegierungen

Die Phasendiagramme von Sn-Pb bzw. den als bleifreien lötbaren Schichten diskutierten Zinnlegierungen mit Ag, Cu bzw. Bi sind in Abb. 1 und Abb. 2 dargestellt [35, 36].

Die Phasendiagramme von Sn-Pb und Sn-Bi sowie Sn-Ag und Sn-Cu weisen dabei Analogien auf. So werden im Gegensatz zu letzteren bei Sn-Pb und Sn-Bi keine intermetallischen Phasen gebildet, das Eutektikum liegt etwa bei gleichen Anteilen der Partner (Abb. 1). Sn-Ag und Sn-Cu bilden dagegen ein zinnreiches Eutektikum und intermetallische Verbindungen, wobei Ag_3Sn (ϵ -Phase) und Cu_3Sn (ϵ -Phase) sowie Cu_6Sn_5 (η -Phase) aus galvanischer Sicht besonders bedeutend sind (Abb. 2).

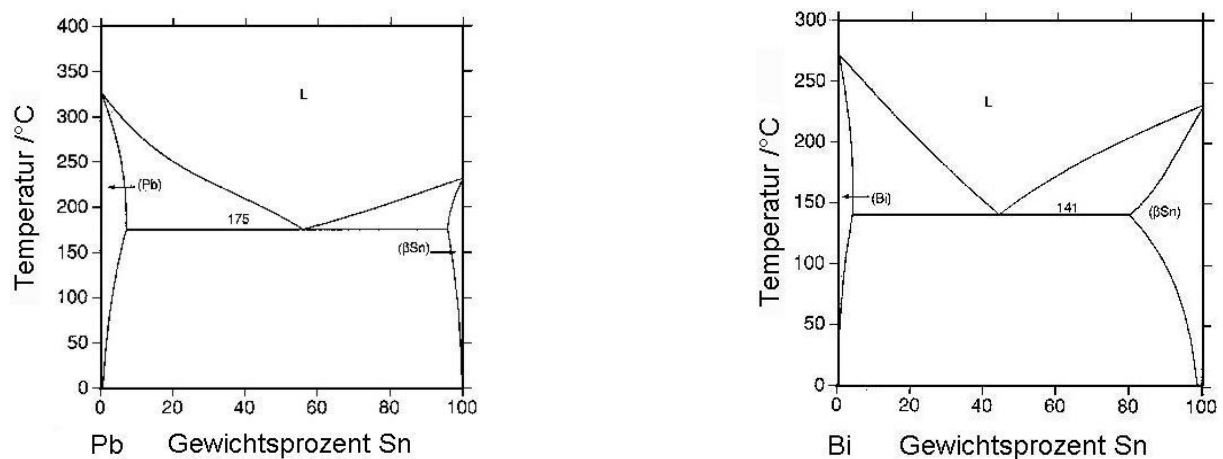


Abb. 1 Phasendiagramm Blei-Zinn (links) und Bismut-Blei (rechts)

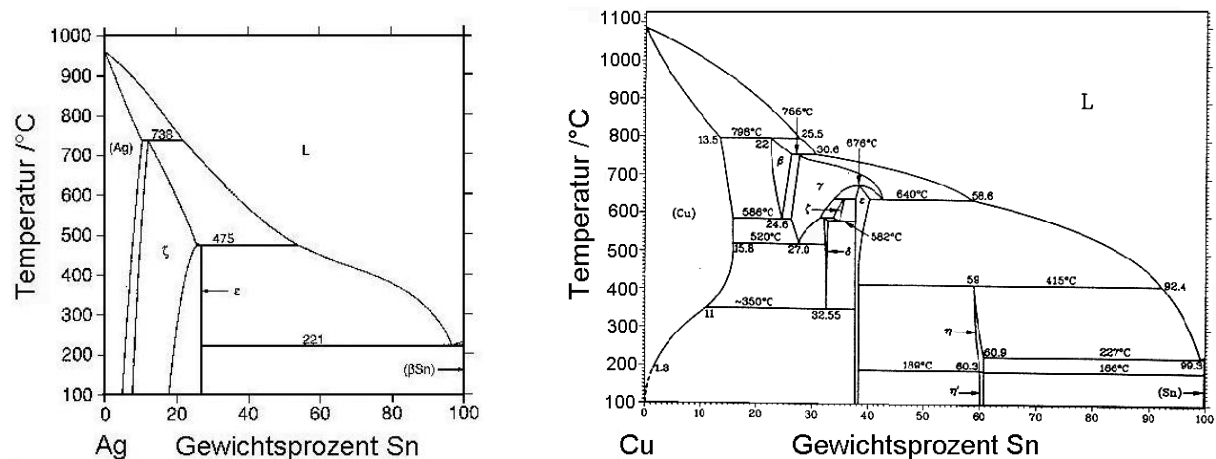


Abb. 2 Phasendiagramm Silber-Zinn (links) und Kupfer-Zinn (rechts)

2.1.2.1 Zinn-Silber

Als bleifreie lötbare Beschichtung kann Zinn-Silber in den bereits bestehenden Anlagen verwendet werden. Die eutektische Zusammensetzung Sn96.5Ag3.5 (Gewichtsprozent) besitzt eine etwas niedrigere Schmelztemperatur ($T_s = 221^\circ \text{C}$) als Reinzinn ($T_s = 232^\circ \text{C}$), weist gute Festigkeit, Kriechverhalten und –widerstand auf. Nachteile dieser Alternative sind der Einsatz von Komplexbildnern, der begrenzte Abscheidungsbereich ($i < |-150 \text{ mA cm}^{-2}|$) und das in einem relativ kleinen Prozeßfenster erhältliche Legierungsverhältnis, das nur schwierig über Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmt werden kann [37] sowie der Silberpreis. Ferner zeigte sich, daß nach Alterung sowohl starke Oxid- als auch Sulfidschichten auftreten können, die die Lötbarkeit nachteilig beeinflussen [17a].

Die Abscheidung der eutektischen Sn-Ag-Legierung wird vor allem aus Pyrophosphat-elektrolyten mit Iodid [38, 39, 40] und Triethanolamin [41] sowie Ag-Nanopartikeln [42, 43] beschrieben. Aber auch die Elektrolyse aus schwefelsaurem- [44] und methansulfonsaurem [45] sowie basischem Elektrolyten [46] wurde untersucht. Ferner wird durch Pulse Plating aus alkalischen Elektrolyten die Ag_3Sn -Phase [47] abgeschieden. Durch Diffusion in Sandwichschichten gebildete Sn-Ag-haltige lötbare Schichten wurden ebenfalls betrachtet [48].

Die bei Kontakt von Sn-Ag mit Cu-Substrat gebildeten intermetallischen Verbindungen, Cu_3Sn (Bildung im Kupfersubstrat), [49] und Cu_6Sn_5 (Entstehung im Lot), [50, 51, 54, 71] wurden charakterisiert. Bei der Ag-Sn-Abscheidung auf Ni/Cu-Substrat wurde die Bildung von Ni_3Sn_4 [52, 53, 54] und auf unterschiedlichen Substraten mit verschiedenen bleifreien Loten untersucht [55].

2.1.2.2 Zinn-Kupfer

Blei in den herkömmlichen Zinnlegierungen kann auch durch Kupfer ersetzt werden. Wobei es nicht die kupferreichen Bronzen [73f], sondern die kupferarme eutektische Verbindung $\text{Sn}_{99.3}\text{Cu}_{0.7}$ (Gew.-%) abzuscheiden gilt, die bei 227°C schmilzt, die relativ korrosionsanfällig ist aber ein günstiges Ermüdungsverhalten aufweist. Bei guter Lötbarkeit neigen Sn-Cu-Schichten nicht wie die Sn-Ag-Schichten zum Anlaufen bei Alterung. Ein Nachteil, der die Sn-Cu- ebenso wie die Sn-Ag-Abscheidung betrifft ist, daß nur bei sehr naher eutektischer Abscheidung geringe Schmelztemperaturen erhalten werden. Schon bei relativ geringen Abweichungen kommt es zu einem starken Anstieg der Liquidustemperatur. So beträgt der Schmelzpunkt der Legierung mit etwa 3 Gewichtsprozent Cu ca. 300°C [36]. Aber nicht nur die Schmelztemperatur ist bedeutend für die Lötbarkeit, sondern auch die Löslichkeit des zu lötenden Metalls, die Benetzbarkeit mit Lot, die Benetzungszeit der frisch abgeschiedenen und der gealterten Schicht sowie die Kriech- und Temperatur-Wechsel-Beständigkeit, weshalb u.a. Kupfer gut mit Zinnloten lötbar ist [13].

Wie bei Sn-Ag- ist es bei Sn-Cu-Abscheidungen schwierig über die weitverbreitete Röntgenfluoreszenz die Legierungszusammensetzung zu bestimmen, da nur ein kleiner Gehalt der edleren Komponente enthalten ist [37].

Zinn-Kupfer-Legierungen müssen im Säuren unter Verwendung von Komplexbildnern [9, 56] abgeschieden werden.

2.1.2.3 Zinn-Bismut

Ein weiterer Bleiersatzstoff in Lotlegierungen ist das Bismut, das mit Zinn die eutektische Zusammensetzung $\text{Sn}_{43}\text{Bi}_{57}$ (Zahlenangaben in Masseprozent) bildet, die bei 138°C schmilzt. Von den o.g. binären Verbindungen ist es somit die am niedrigsten schmelzende. Bleihaltige Verunreinigungen führen in Sn-Bi-Abscheidungen, ebenso wie in eutektischen Sn-Ag-Loten [57], zu einem niedrigschmelzenden ternären Eutektikum ($T_s = 99.5^\circ\text{C}$), wodurch die Sicherheit für bestimmte Anwendungen nicht gewährleistet werden kann. Daher ist gerade in der Umstellungsphase auf bleifreie Lote der Einsatz bismuthaltiger Abscheidungen kritisch; einige andere Nachteile werden in [58] aufgezählt. Daß mit jedem kg Bismut 5 kg Blei gefördert werden, sollte aus ökologischer Sicht kaum vertretbar sein. Allerdings stellt die Zugabe von Bismut eine wirkungsvolle Maßnahme zur Minimierung der Whiskerbildung [22, 28] und zur Vermeidung der allotropen Umwandlung von β - in α -Zinn dar [22].

Elektrochemische Sn-Bi-Abscheidungen werden in [59, 60, 61, 62, 63, 64, 65] beschrieben, ferner wird auf die Eigenschaften auf Cu- [66] bzw. Ni-Substrat und die Bildung der Ni_3Sn_4 -Phase [67] eingegangen. Die Doppelschichtabscheidung von Bismut und Zinn sowie deren Charakterisierung erfolgt in [68].

2.1.3 Ternäre Zinnlegierung

Eine bleifreie Alternative, die auf dem elektrochemischen Weg nicht ohne weiteres zugänglich ist, ist das ternäre Ag-Sn-Cu-System.

Die elektrochemische Abscheidung aus sulfathaltigem [69] und basischem Elektrolyten [70] sowie die Bildung intermetallischer Phasen mit dem Substrat [71] wurden untersucht.

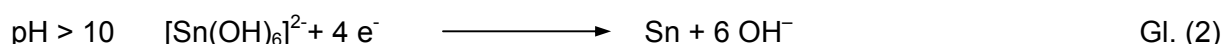
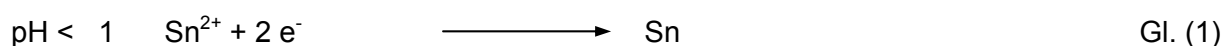
2.2 Die Grundlagen der elektrolytischen Zinnabscheidung

Am Beginn der Verzinnung stand aufgrund des niedrigen Schmelzpunktes von Zinn ($T_S = 232^\circ \text{C}$) die Feuerverzinnung von Weißblech für die Nahrungsmittelkonservierung. Grundlegende Untersuchungen zur elektrolytischen Verzinnung von Eisenblechtafeln wurden von Max Schlötter durchgeführt, der bereits 1908 auf die Vorzüge von galvanisch abgeschiedenen dichten Zinnschichten in beliebiger Stärke hinwies. Als es während des 1. Weltkrieges notwendig wurde, Rohstoffe einzusparen, wurde die erste elektrolytische Verzinnungsanlage für Blechtafeln in Betrieb genommen. Die große Materialeinsparung im Vergleich zur Feuerverzinnung verhalf dem elektrolytischen Herstellungsprozeß in den 1940ern endgültig zum Durchbruch. In den 1950er Jahren wurden auf elektrochemischem Wege seidenmatte und glatte Zinnüberzüge, in den 1960ern Glanzzinnschichten erzeugt, die gute Lötbarkeit aufwiesen und somit für die Leiterplattenfertigung verwendet werden konnten.

Grundlegendes zur elektrolytischen Zinnabscheidung ist in diesem Kapitel dargestellt.

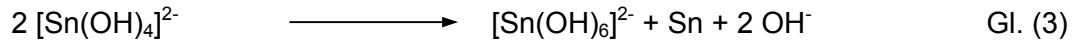
Die Elektrolyse wäßriger Lösungen von Metallsalzen dient der Herstellung von Metallschichten mit variabler Schichtdicke, -zusammensetzung und -eigenschaften.

In Elektrolyten aus gelösten Zinnsalzen wird das zu beschichtende Werkstück als Kathode geschaltet. Die Abscheidung von Zinn erfolgt im Säuren aus dem hydratisierten Sn(II) -Ion, im Basischen liegt das Sn(IV) -Ion hydrolysiert oder komplexiert vor. Die pH-abhängigen Kathodenreaktionen lauten dabei:



Nebenreaktionen im kathodischen Prozeß sind die Wasserstoffentwicklung und die Zersetzung organischer Additive; weitaus öfter treten jedoch anodische Zersetzungsreaktionen der Zusätze auf, deren Art und Ausmaß vom verwendeten Anodenmaterial mitbestimmt wird.

Die im Alkalischen, besonders bei höheren Temperaturen eintretende Disproportionierung von $[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$ (Gl. (3)) führt zur Bildung feinkolloidaler Zinnpartikel, deren Einbau schwammige und rauhe Zinnüberzüge ergibt, die zu herabgesetzter Lötbarkeit führen.



Vierwertiges Zinn wird ferner durch chemische Oxidation von zweiwertigem Zinn mit gelöstem Luftsauerstoff gebildet, was durch Oxidationsstabilisatoren vermieden bzw. vermindert werden kann (2.4.2).

Da aufgrund der unterschiedlichen Redoxpotentiale von Sn(II) und Sn(IV) letzteres unter sauren Prozeßbedingungen nicht der elektrochemischen Reduktion unterliegt, gehört die Disproportionierung zu einer der unerwünschten Nebenreaktionen im Medium mit geringem pH-Wert.

Eine Zusammenstellung der verschiedenen Oxidationsstufen von Zinn ist im folgenden Potentialdiagramm gegeben, wobei die angegebenen Werte in Volt (V) gegen die Normalwasserstoffelektrode (NHE) für nichtkomplexierte saure Lösungen unter Standardbedingungen ($[\text{Sn}^{2+}] = 1 \text{ mol l}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$, $p = 1 \text{ atm}$) gelten [72].

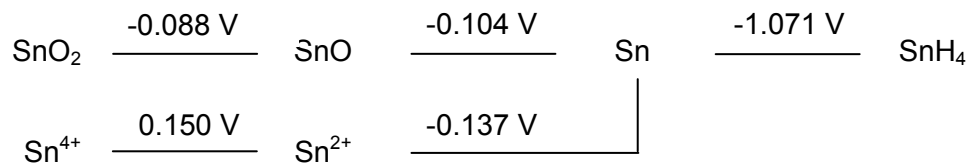


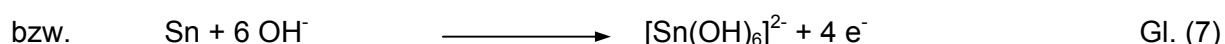
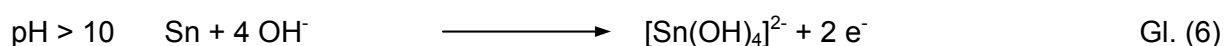
Abb. 3 Potentialdiagramm für nichtkomplexierte saure Zinnelektrolyte

Da die elektrochemischen Abscheidungsbedingungen normalerweise von den Standard- bzw. Gleichgewichtsbedingungen abweichen, kann das Reduktionspotential E von Zinn bei der jeweiligen Temperatur und Konzentration nach der Nernstgleichung berechnet werden.

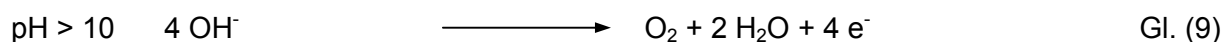
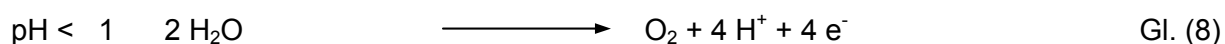
$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} + C \quad \text{Gl. (4)}$$

Dabei entsprechen E dem Redox- und E^0 dem Standardpotential in V, R der universellen Gaskonstante, T der Temperatur in K, z der Anzahl der für die elektrochemische Reduktion erforderlichen Elektronen, F der Faradaykonstante, a der Aktivität bzw. Konzentration der Metallionen und C einem Summanden, der alle Größen zusammenfaßt, die die Polarisation der Metallabscheidung bestimmen.

Wenn metallisches Zinn als Anode verwendet wird, verändert sich unter idealen Bedingungen die Konzentration der Zinnionen im Elektrolyten während der Elektrolyse nicht. Das Zinnatom geht unter Abgabe von 2 bzw. 4 Elektronen als Kation in die saure bzw. basische Lösung über, wandert im Elektrolyten zur Kathode und nimmt dort am Abscheidungsmechanismus teil. Der Stofftransport von der Anode über den Elektrolyten zur Kathode erfolgt über Diffusion, Konvektion und Elektromigration. Die an löslichen Anoden ablaufenden Reaktionen sind in Gl. (5) – Gl. (7) angegeben.

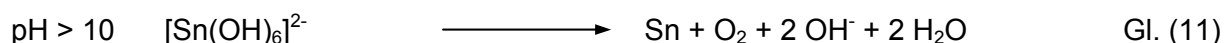
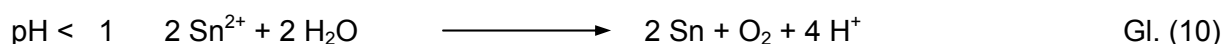


Um in basischen Bädern mit löslichen Anoden direkt vierwertige Zinnionen erzeugen zu können, muß ein Passivfilm ausgebildet werden, der die Auflösung von Zinn zu Stannat bei höheren Potentialen gewährleistet, jedoch keine Sauerstoffentwicklung verursacht. Die Probleme, die mit der Entstehung solch eines spezifischen Passivfilmes verbunden sind, können durch Verwendung unlöslicher Anoden (Gl. (8) und Gl. (9)) behoben werden.



Die im anodischen Prozeß hervorgerufene Sauerstoffentwicklung (Gl. (8), Gl. (9)) begünstigt die Oxidation von Sn(II) zu Sn(IV), weshalb bei Elektrolyten mit kleinen pH-Werten auf lösliche Anoden zurückgegriffen werden sollte. Außerdem führt der sinkende pH-Wert (Gl. (8)) in schwefelsauren sulfathaltigen Elektrolyten zu einem Überschuß an Schwefelsäure, der eine abnehmende Leitfähigkeit und sinkende Löslichkeit von SnSO_4 bedingt, die zum Aussalzen an der Anode und dadurch zur Anodenpassivierung führen kann [73e].

Die Gesamtreaktionen bei Verwendung unlöslicher Anoden für die unterschiedlichen pH-Bereiche lauten:



2.3 Elektrolyte zum galvanischen Verzinnen

Für das galvanische Verzinnen gibt es im wesentlichen zwei Arten von Elektrolyten; die sauren Elektrolyte, in denen Zinn in seiner zweiwertigen Form vorliegt und alkalische Elektrolyte, in denen Zinn in der vierwertigen Ionenform, vorzugsweise als Kalium- oder Natriumstannat enthalten ist.

Saure Bäder bergen das Risiko der Wasserstoffversprödung, zudem ist die Streufähigkeit schlechter als bei Elektrolyten mit hohem pH-Wert. In alkalischen Elektrolyten beträgt der Wirkungsgrad des Natriumstannatelektrolyten ca. 85 %, der des Kaliumstannatelektrolyten etwa 90 – 95 % [3b]. Der Energieverbrauch liegt durch die erforderliche Reduktion der vierwertigen Form höher und die Abscheidungsgeschwindigkeit um die Hälfte niedriger als bei sauren Elektrolyten, bei denen die Abscheidung aus der zweiwertigen Ionenform erfolgt. Die im Neutralbereich arbeitenden Zinnelektrolyte auf Pyrophosphatbasis werden vor allem für Legierungsabscheidungen eingesetzt.

2.3.1 Saure Zinnelektrolyte

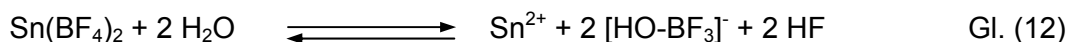
Zinn kann aus verschiedenen sauren Elektrolyten abgeschieden werden, wobei vorausgesetzt wird, daß eine ausreichend hohe Löslichkeit des eingesetzten Zinnsalzes besteht und das verwendete Säureanion möglichst eine polarisierende Wirkung ausübt. Von technischer Bedeutung sind Zinnelektrolyte auf der Grundlage von Tetrafluoroborsäure, Schwefelsäure, Phenolsulfonsäure und Methansulfonsäure. Elektrolyte mit Sulfaminsäure/-Zinnsulfamat spielen wegen der geringen Löslichkeit des Metallsalzes nur eine untergeordnete Rolle.

2.3.1.1 Fluoroboratelektrolyt

Der Fluoroboratelektrolyt zählt zu den ältesten der sauren Elektrolyte, der für Drahtverzinnung und galvanische Hochgeschwindigkeitsverzinnung eingesetzt wird, da das Arbeiten bei hohen Stromdichten durch Verwendung des gut löslichen Zinntetrafluoroborats $\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$ ermöglicht ist und ferner eine hohe Streufähigkeit und Stromausbeute verzeichnet werden können.

Dieser Elektrolyt besteht hauptsächlich aus Zinn(II)fluoroborat, freier Borfluorwasserstoffsäure und Borsäure, die der Hydrolyse der Tetrafluoroborsäure (Gl. (12)) und damit der Bildung freier Fluoridionen entgegenwirken soll (Gl. (13)). Organische Substanzen wie Pepton, Gelantine und β -Naphthol werden zur Glättung und Kornverfeinerung (Kap. 2.4.3) und Catechin oder Hydrochinon als Antioxidantien (Kap. 2.4.2) eingesetzt.

Es handelt sich bei diesem Elektrolyten um den korrosivsten, der zu einer extrem hohen Materialbeanspruchung führt und hohe Kosten für die Abwasserbehandlung durch die enthaltenen Fluorid- und Boridionen (Gl. (13)) hervorruft.



2.3.1.2 Schwefelsaurer Zinnelektrolyt

Ein weiteres kommerzielles Verfahren für das galvanische Verzinnen basiert auf dem Sulfat/Schwefelsäure-System, das weniger korrosiv als der Fluoroboratelektrolyt ist. Weitere Vorteile dieses Zinnsulfatelektrolyten, der vor allem für Glanzzinnabscheidungen genutzt wird, bestehen in den geringen Kosten, der hohen Streufähigkeit sowie den hohen kathodischen und anodischen Stromausbeuten. Nachteilig wirken sich dagegen die Anodenpassivierung bei hohen Stromdichten und die chemische Oxidation von Sn(II) zu Sn(IV) aus. Außerdem ist der Einfluß der Schwefelsäurekonzentration auf die Leitfähigkeit [3c] und die Löslichkeit von Zinnsulfat zu beachten.

Um feinkristalline Schichten zu erhalten, müssen ebenfalls organische Additive zugegeben werden (Kap. 2.3.1.1).

2.3.1.3 Phenolsulfonsäureelektrolyt

Der Phenolsulfonsäureelektrolyt wird bei der Weißblechherstellung [1a, 73a] nach dem Ferrostanverfahren eingesetzt, wobei die Möglichkeit hoher Abscheidungsstromdichten bedeutend ist.

Das in den phenolsulfonsauren Elektrolyten zur Reinzinnabscheidung stets enthaltene freie Phenol wirkt sich als Antioxidant (Kap. 2.4.2) positiv auf die Stabilität des Sn(II) aus, bringt jedoch Probleme bei der Abwasserbehandlung mit sich, was verstärkt zum Einsatz von Alkylsulfonsäureelektrolyten führt.

2.3.1.4 Methansulfonsaurer Elektrolyt

Bei den in jüngerer Vergangenheit eingesetzten Alkylsulfonatelektrolyten, die als Alternative zu fluoridhaltigen Verfahren gelten, wird vor allem Methansulfonsäure verwendet.

Der Methansulfonsäureelektrolyt, der im Gegensatz zu Fluoroboratlösungen, schwefelsaurem und phenolsulfonsaurem Elektrolyten eine höhere Leitfähigkeit und geringe Energiekosten aufweist, ist für die Drahtbeschichtung geeignet. Die moderate Korrosivität ermöglicht die Verwendung von platinisiertem Titan als Anode, das in fluoroboratsaurer und schwefelsaurer Lösung angegriffen wird.

Methansulfonsäure und zahlreiche Metallsulfonate finden eine immer größere Verbreitung als Hauptbestandteile in elektrochemischen Bädern, nicht nur bei Zinnabscheidungen. Dabei gelten die hohe Abscheidungsstromdichte, die gute Streu- und Bedeckungsfähigkeit, keine Geruchsbelästigung und der Ersatz von Cyanid in Silberelektrolyten als Vorteile [74, 75]. Da Methansulfonsäure biologisch leicht abbaubar ist [73b] und somit das problemlose Entsorgen bzw. Recycling verbrauchter Bäder möglich ist, liegen die Kosten für die Abwasserbehandlung unter denen der Fluoroborat- und Phenolsulfonsäurebäder.

In wässriger Methansulfonsäure, als reduzierender Säure, ist die Oxidation von Sn(II) zu Sn(IV) recht moderat, was Hochgeschwindigkeitsabscheidungen in fließenden Zellen ermöglicht, in denen es zu intensivem Kontakt mit Luftsauerstoff kommt.

Der Einfluß verschiedener Prozeßparameter [76] und von Sulfat [77] auf die Zinnabscheidung aus methansulfonsaurem Zinnelektrolyten wurde untersucht.

2.3.2 Basische Zinnelektrolyte - Alkalistannatelektrolyte

Die im Alkalischen verwendeten Zinnelektrolyte basieren im wesentlichen auf Kalium- oder Natriumstannat sowie Kalium- oder Natriumhydroxid und sind nicht korrosiv.

Im Kaliumstannatelektrolyten kann aufgrund der guten Löslichkeit des Metallsalzes auch bei höheren Stromdichten abgeschieden werden. Außerdem werden größere Stromausbeuten als im Natriumstannatelektrolyten erzielt; der besseren Leistungsfähigkeit stehen jedoch höhere Elektrolytkosten gegenüber.

Ein wesentlicher Vorzug der alkalischen Bäder ist das additivfreie Arbeiten bei sehr guter Streufähigkeit, da der Zinnabscheidung die Dissoziation der Sn(IV)-Ionen aus dem Komplex $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ vorgelagert ist, die eine starke Polarisierung bewirkt [78].

Ein Nachteil ist die Problematik der Passivfilmbildung bei der Arbeit mit löslichen Anoden (Kap. 2.2), die durch Verwendung unlöslicher Anoden umgangen werden kann, die auch als Hilfs- oder Innenanoden bei der Verzinnung kompliziert geformter Bauteile vorteilhaft sind.

2.3.3 Zinnelektrolyt im Neutralbereich - Pyrophosphatelektrolyt

Die Verwendung von Pyrophosphatelektrolyten erfolgt neben Reinzinnbeschichtungen [79] vor allem für Legierungsabscheidungen (Cu-Sn, Ni-Sn, Ag-Sn, Sn-Zn), (Kap. 2.1.2).

Da Zinn im pH-Bereich von 4.5 – 9 nur in Gegenwart von Komplexbildnern löslich ist, zeigen neutrale Systeme keine deutlichen Vorteile gegenüber sauren Elektrolyten.

Da die elektrische Leitfähigkeit der Zinnelektrolyte im Neutralbereich relativ gering ist, können nur kleine Abscheidungsstromdichten (bis -50 mA cm^{-2}) gefahren werden.

2.3.4 Binäre Legierungsabscheidung

Für die elektrochemische Abscheidung einer binären Legierung, d.h. die gleichzeitige Abscheidung von zwei Metallen (bzw. einem Metall und einem Nichtmetall), ist es notwendig, daß die Abscheidungspotentiale der Legierungspartner nahe beieinander liegen. Da sich auf einer Elektrodenoberfläche nur ein bestimmtes Potential einstellt, darf nur ein geringer Potentialunterschied zwischen den verschiedenen Reaktionen bestehen, damit es zur Legierungsbildung kommt.

Liegen in einem Elektrolyten zwei abscheidbare Metalle vor, so setzt bei Erreichen des Abscheidungspotentiales des elektropositiven Elementes dessen Abscheidung ein. Eine weitere Potentialerhöhung zum Erreichen des Abscheidungspotentiales des zweiten Metalls ist nur möglich, wenn das Potential Werte annimmt, bei denen die Grenzstromdichte der edleren Komponente überschritten wird. Unter diesen Bedingungen ist eine Legierungsabscheidung mit dem durch die Grenzstromdichte festgelegten Anteil des edleren Partners möglich. Ein solches Vorgehen ist jedoch in der Praxis von geringer Bedeutung, da Metallabscheidungen im Bereich der Grenzstromdichte in den meisten Fällen zu rauen, dendritischen Schichten führen. Häufiger wird eine Annäherung der Abscheidungspotentiale von Metallionen durch Komplexbildung erreicht; ein Überblick über die in der Galvanotechnik gebräuchlichsten Komplexbildner ist in [80, 81] gegeben.

Als Anoden werden bei der Legierungsabscheidung unlösliche Anoden, lösliche Mischelektroden oder mit getrennt betriebenen Stromkreisen angesteuerte Reinmetallelektroden verwendet.

Bei löslichen Anoden, die aus der unedleren Komponente bestehen, kann es durch Ladungsaustausch zur Filmbildung der edleren Komponente auf der Anode kommen, was sowohl das Einhalten der exakten Konzentration des edleren Partners als auch die Nachlieferung der Metallionen erschwert.

2.3.4.1 Zinn-Silber-Legierungsabscheidung - Potentialangleich durch Komplexbildung

Die Abscheidungspotentiale für die einfachen Kationen Sn^{2+} und Ag^{1+} liegen mit einer Differenz von 0.94 V so weit auseinander, daß eine gemeinsame Abscheidung aus saurer Lösung der unkomplexierten Metallionen nicht erfolgen kann. Die Möglichkeit, die Abscheidungspotentiale des edlen Silbers und unedleren Zinns einander anzunähern, besteht in der Komplexbildung der Silberionen, wodurch deren Abscheidungspotential ins Kathodische verschoben wird. Der eingesetzte Komplexbildner sollte dabei möglichst selektiv auf Silber wirken, da bei gleichzeitiger starker Komplexbildung von Zinn auch die Verschiebung des Standardpotentials von Zinn zu negativeren Werten erfolgt und die ursprüngliche Potentialdifferenz der unkomplexierten Ionen wiederhergestellt wäre.

Die bei Zugabe ausgewählter anorganischer und organischer Anionen resultierenden Redoxpotentiale für komplexierte Silberionen sind in der folgenden Tabelle dargestellt. Die Berechnung erfolgte auf Grundlage der Nernstgleichung (Gl. (5)) mit einem Redoxpotential $E^{\text{Ag/Ag(I)}} = 0.799 \text{ V}_{\text{NHE}}$ [82].

Tab. 1 Redoxpotentiale von Ag/Ag(I)-Komplexen [83]

Ligand	Formel	Komplex	$K^{\text{Ag(I)}[\text{L}]_x}$	$E^0 / \text{V}_{\text{NHE}}$
Amin	NH_3	$\text{Ag}[\text{L}]_2^+$	$9.3 \cdot 10^{-8}$	0.384
Cyano	CN^-	$\text{Ag}[\text{L}]_2^-$	$8 \cdot 10^{-22}$	-0.446
Iodo	I^-	$\text{Ag}[\text{L}]_4^{3-}$	$1.8 \cdot 10^{-14}$	-0.012
Rhodano	CNS^-	$\text{Ag}[\text{L}]_4^{3-}$	$9.3 \cdot 10^{-4}$	0.620
Sulfito	SO_3^{2-}	$\text{Ag}[\text{L}]_2^{3-}$	$4.5 \cdot 10^{-8}$	0.366
Thiosulfato	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\text{Ag}[\text{L}]_2$	$3.5 \cdot 10^{-14}$	0.005
Ethylendiamin	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	$\text{Ag}[\text{L}]_2^+$	$1.5 \cdot 10^{-8}$	0.337
Diethylentriamin	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$	$\text{Ag}[\text{L}]^+$	$8 \cdot 10^{-7}$	0.439
Triethyltetramin	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2[\text{NH}(\text{CH}_2)_2]_2\text{NH}_2$	$\text{Ag}[\text{L}]^+$	$2 \cdot 10^{-8}$	0.345
Triaminotriethylamin	$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$	$\text{Ag}[\text{L}]^+$	$1.6 \cdot 10^{-8}$	0.339
Pyridin	NC_5H_5	$\text{Ag}[\text{L}]_2^+$	$7.8 \cdot 10^{-5}$	0.557
Thioharnstoff	CSN_2H_4	$\text{Ag}[\text{L}]_3^+$	$7 \cdot 10^{-14}$	0.023
Alanin	$\text{CH}_3\text{CHNH}_2\text{COO}^-$	$\text{Ag}[\text{L}]_2^-$	$6.2 \cdot 10^{-8}$	0.374
Glykokoll	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$	$\text{Ag}[\text{L}]_2^-$	$1.3 \cdot 10^{-7}$	0.393

Die Komplexierung der Metallionen ist vom pH-Wert abhängig und wird im sauren Medium durch das Säureanion beeinflusst, weshalb nicht jeder potentielle Ligand in elektrochemischen Systemen genutzt werden kann. Da außerdem vor allem im sauren Medium Zersetzungsreaktionen beobachtet wurden, wird der Einsatz basischer Zinn-Silber-Elektrolyte verstärkt diskutiert. So besitzen elektrochemische Silberabscheidungen mit einem geringen Zinnanteil aus Pyrophosphat-Silbercyanid-Elektrolyten [73c] aufgrund ihrer verbesserten Anlaufbeständigkeit eine gewisse Bedeutung. Für bleifreie Lote wurden vor allem Untersuchungen zu zinnreichen Abscheidungen aus cyanid- und iodidhaltigen Pyrophosphatelektrolyten durchgeführt (Kap. 2.1.2.1).

2.4 Organische Zusätze für die Zinnabscheidung

Aus zusatzfreien sauren Elektrolyten werden lediglich dendritische und schlecht haftende Zinnstrukturen abgeschieden, so daß wirksame Inhibitoren eingesetzt werden müssen, um kompakte Schichten zu erhalten. Um eine Metallschicht zu erzeugen, die die gesamte Kathodenoberfläche lückenlos bedeckt, muß die Keimzahl sehr stark erhöht werden, was aber nur erreicht werden kann, wenn die Geschwindigkeit des Kristallwachstums stark

herabgesetzt wird. Da die Menge des abgeschiedenen Metalls durch die Stromdichte vorgegeben ist (Faradaysches Gesetz), müssen sich bei gedrosselter Kristallisationsgeschwindigkeit viel mehr Keime bilden, die gleichzeitig weiterwachsen können. Dies wird durch Zusatz von Inhibitoren zum Elektrolyten erreicht. Inhibitoren sind Fremdstoffe, die nicht an der Elektrodenreaktion teilnehmen und durch Adsorption oder elektrophoretische Abscheidung auf der Kathodenoberfläche die Wachstumsgeschwindigkeit reduzieren. Dabei soll der Katalysator den Prozeß der Elektrokristallisation verlangsamen, aber nicht vollständig zum Erliegen bringen. Die Wirksamkeit inhibierender Zusätze besteht im allgemeinen in der Erhöhung der Überspannung durch Adsorption der organischen Moleküle an der Elektrodenoberfläche und somit der Blockierung von aktiven Stellen der Elektrokristallisation. Die Anforderung, die an Tenside in Elektrolyten gestellt werden, sind thermische, chemische und elektrochemische Stabilität. Wenn überhaupt, dann sollten nur Abbauprodukte gebildet werden, die sich nicht negativ auf die elektrolytische Abscheidung auswirken.

In Zinnelektrolyten werden organische Zusätze wie oberflächenaktive Substanzen, Oxidationsinhibitoren, Kornverfeinerer bzw. Glanzbildner verwendet.

Dadurch können sowohl Glanz- als auch Mattzinnabscheidungen erzeugt werden; erstere werden durch stärker wirksame Inhibitoren erzielt, weisen für gewöhnlich eine schlechtere Lötbarkeit und eine erhöhte Tendenz der Whiskerbildung auf. Glanzzinnabscheidungen mit geringem Kohlenstoffgehalt ergeben dagegen diesbezüglich keine Probleme [84].

2.4.1 Oberflächenaktive Substanzen

Oberflächenaktive Substanzen bewirken in Zinnelektrolyten zum einen eine starke Polarisierung der Zinnabscheidung und zum anderen die Emulsion von Glanzbildnern, da diese oft wasserunlösliche organische Verbindungen sind, die nur in Gegenwart von Tensiden gelöst werden können. Außerdem wird durch die verwendeten Netzmittel die Oberflächenspannung an der Kathode herabgesetzt, was ein leichtes Ablösen des während der Elektrolyse entstehenden Wasserstoffs ermöglicht.

Bevorzugt werden bei der Zinnabscheidung nichtionogene Tenside mit folgender allgemeiner Struktur eingesetzt:



Bei diesen Substanzklassen handelt es sich um Reaktionsprodukte von Ethylenoxid bzw. Propylenoxid mit aliphatischen Alkoholen, Phenolen, Naphtholen oder langkettigen Aminen [85]. Einige typische Vertreter sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Tab. 2 typische Grundkörper nichtionischer Tenside für die Zinnabscheidung [73d]

R = H	Polyethylenglycol, Polypropylenglycol
R = Alkyl	bevorzugt Fettalkoholethoxylate aliphatischer Alkohole C ₁₂₋₁₄ , linear oder verzweigt
R = Alkylphenyl	Alkylphenoethoxylate, z.B. Nonylphenol, Trimethylnonylphenol, Tributylphenol, 4-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)-phenol (Triton X) u.ä.
R = Naphthyl	α - oder β -Naphtholethoxylate, gegebenfalls mit weiteren Substituenten

Der Einfluß verschiedener nichtionischer Tenside wurde u.a. in [86, 87] untersucht; von besonderem Interesse sind dabei immer wieder Triton X Derivate [88, 89, 90, 91].

Ein Zunahme der Überspannung wird im allgemeinen in einem Konzentrationsbereich von $1 - 5 \text{ g l}^{-1}$ erwartet; Konzentrationen darüber führen in der Regel zu keiner weiteren Polarisierungserhöhung. Das Ausmaß der Polarisierung und somit die Inhibitorfunktion wird sowohl von der Art des Substituenten R als auch vom Ethoxylierungsgrad beeinflusst. Mit steigender Länge der Alkyloxidkette nimmt die inhibierende Wirkung ab [86], die Wasserlöslichkeit zu.

Abscheidungen aus tensidhaltigen Elektrolyten zeichnen sich durch weitgehend dendritenfreie, matte bis seidengänzende Zinnschichten aus.

2.4.2 Oxidationsstabilisatoren

Oxidationsstabilisatoren werden in sauren Zinnelektrolyten verwendet, um die Oxidation des zweiwertigen Zinn durch Luftsauerstoff zum vierwertigen Zinn zu verlangsamen bzw. zu verhindern, da vierwertiges Zinn im sauren Medium nicht an der elektrolytischen Abscheidung teilnimmt (Abb. 3) und Schlamm Bildung verursachen kann, die sich negativ auf die Abscheidungsqualität auswirkt.

Die bei Verwendung von unlöslichen Anoden entstehenden Sauerstoffblasen führen durch den intensiven Kontakt mit dem Elektrolyten in erhöhtem Maß zur Oxidation von Sn(II). Die Zugabe von Antioxidantien führt zu herabgesetzter Sauerstofflöslichkeit im Elektrolyten oder Bildung von Komplexen mit Luftsauerstoff bzw. Sn(II) und dadurch zur Blockierung der Oxidationsreaktion.

Eingesetzt werden vor allem Kresolsulfonsäure, ein- und mehrwertige Phenole, Hydrazin oder Ascorbinsäure. Das ebenfalls als Antioxidant verwendete Hydrochinon und seine Derivate dürfen jedoch nicht überkonzentriert zugegeben werden, da dies zu negativen Schichteigenschaften führen kann.

2.4.3 Kornverfeinerer und Glanzbildner

Einer der ersten und noch heute am häufigsten eingesetzten Kornverfeinerer für Mattzinnabscheidungen ist β -Naphthol, das teilweise durch Sulfonierung am Kern oder Ethoxylierung der OH-Funktion modifiziert wird; eine Übersicht weiterer ist in [73d] gegeben.

Das entscheidende Strukturmerkmal primärer Glanzbildner ist die Kohlenstoffdoppelbindung in Konjugation mit der Carbonylgruppe, wie z.B. in Benzalaceton. Als sekundäre Glanzbildner finden Formaldehyd oder Imidazolderivat Verwendung. [92]

Die Inhibition der Abscheidung beruht auf der Adsorption der organischen Substanzen an der Oberfläche, wobei während der Elektrolyse möglicherweise eine reduzierte Form gebildet wird, die neben der ursprünglichen in die wachsende Zinnschicht eingebaut werden kann. Inhibitormoleküle desorbieren dann von der Kathodenoberfläche und diffundieren in den Elektrolyten, wenn die elektrolytisch aufgebrauchte Schicht nicht zu schnell aufwächst. Entstehende Reduktions- bzw. Zersetzungsprodukte können selbst eine inhibierende Wirkung aufweisen, die sich in der Praxis durch Einarbeitungseffekte und rückläufige Konzentrationen des eigentlichen Glanzbildners bei gleichem Glanzgrad der Überzüge bemerkbar macht. Bestandteile der Galvanisierlösung werden in periodischen Abständen mit konventionellen Verfahren analysiert. Zinnionen und die verwendete Säure können durch naßchemische Methoden wie Titration bestimmt werden. UV(-vis)-Verfahren werden für die Konzentrationsbestimmung einzelner Komponenten genutzt, um gemeinsam mit HPLC eine Klassifizierung der Stabilität und Abreicherungsgeschwindigkeit der Badzusätze und ihrer Abbauprodukte unabhängig voneinander vornehmen zu können. Außerdem erfolgen Prozeßkontrolle und -überwachung durch Abscheidungen in der Hullzelle.

2.4.4 Wirkungsweise von Zusätzen

Organische Substanzen beeinflussen die Elektrodenkinetik und verursachen eine Änderung der chemischen Doppelschicht an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt. Durch die Blockierung der Oberfläche, durch Bildung von Oberflächenkomplexen und Adsorption untereinander verbundener Ionen verändern sich die Konzentration der Adionen und Wachstumsstellen auf der Oberfläche, die Aktivierungsenergie der Oberflächendiffusion des Adions sowie die freie Weglänge der lateralen Diffusion, was zu Veränderungen der Oberflächenarbeit und Filmbildung sowie des Helmholtzpotentials führt. Des weiteren kommt es zur Beeinflussung der Wasserstoffadsorption und -entwicklung sowie zur Bildung von Zwischenstufen, die verschiedene Effekte hervorrufen können.

Der Einfluß von organischen Additiven zeigt sich in der Änderung der mechanischen Eigenschaften, der Oberflächenstruktur, der Reinheit, der Härte, sowie der Löslichkeit der Abscheidung. Oftmals führt das synergistische Zusammenspiel verschiedener Organika zu Schichteigenschaften wie sie durch die Einzelkomponenten nicht erzielt werden können [92, 93].

2.4.4.1 Modell der lokalen Perforation

Wenn eine Metalloberfläche mit einem Elektrolyten, in dem eine grenzflächenaktive Substanz gelöst ist, in Kontakt kommt, reichert sich das Tensid an der Grenzfläche Metall/Elektrolyt an und bildet dort Adsorptionsschichten aus. Die inneren Wasserschichten an der Metalloberfläche werden durch die im Elektrolyten befindlichen Tensidmoleküle ersetzt bzw. verdrängt, und es bildet sich eine Adsorptionsschicht aus [95c]. Im Vergleich zur reinen Elektrolytlösung weist die gebildete Netzmittelschicht eine geringere Doppelschichtkapazität (Kap. 2.4.5.2, Gl. (30)) auf.

Die Metallabscheidung kann durch einen Netzmittelfilm weitgehend unterdrückt werden, wobei die inhibierende Wirkung von der Art des Netzmittels abhängt. Eine Modellvorstellung für Tenside besteht in der Annahme einer Sperrschicht mit Hydrophobierung der Metalloberfläche, wobei der inhibierende Netzmittelfilm durch im Elektrolyten befindliche Substanzen gestört wird, was zu einer Durchlässigkeit für solvatisierte bzw. komplexierte Metallionen führt. Im Modell der lokalen Perforation [98, 99] erfolgt das Wachstum der Metallschicht zwischen Metalloberfläche und hydrophobem Netzmittelfilm. Eine beschränkte Kristallitgröße und tafelförmiges Wachstum, wie sie tatsächlich beobachtet werden können, sind die Folge.

Wenn Netzmittel, wie z.B. kettenartige Polyalkohole über die OH-Gruppen an der Metalloberfläche adsorbieren, müssen die entstehenden Filme eine gewisse Permeabilität gegenüber den abzuscheidenden Metallionen aufweisen damit die Metallabscheidung nicht vollständig zum Erliegen kommt. Die Defekte eines Netzmittelfilmes können durch den Zusatz weiterer an der Elektrode adsorbierbarer Moleküle (Inhibitor) gesteuert werden (Abb. 4). Das Metallwachstum ist dann nicht mehr nur von den „natürlichen“ Wachstumszentren, den Unregelmäßigkeiten des Substrates wie Stufen, Ecken, Hohlräumen, Kanten, Korngrenzen u.ä. abhängig.

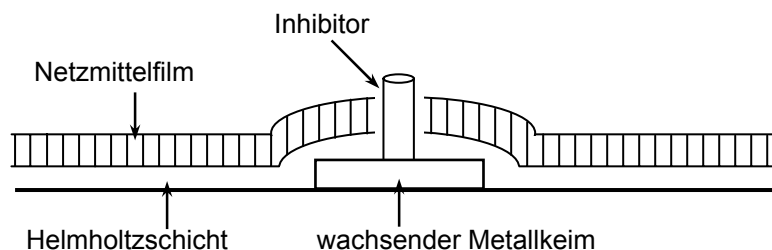


Abb. 4 Modell der lokalen Perforation – ein sperrender Netzmittelfilm wird durch Inhibitmoleküle, die an der Metalloberfläche adsorbiert sind, gestört und dadurch für die abzuscheidenden Metallionen durchlässig

2.4.4.2 Adsorption von Additiven

Der Adsorptionsprozeß von anorganischen und organischen Substanzen wie Netzmittel und Inhibitormolekülen (2.4.4.1) ist von spezifischen Eigenschaften wie der Molekülstruktur, dem Anteil von hydrophilen zu hydrophoben Kettensegmenten (HLB-Wert [95d]) sowie der Affinität gegenüber der Elektrodenoberfläche (s.a. Kap. 2.4.4.3), der Tensidkonzentration, dem Fremdionengehalt, dem Elektrodenpotential, der Zeit, der Temperatur und dem pH-Wert abhängig.

Die Adsorption von Additiven erfolgt nach zwei grundlegenden Arten; der Chemisorption oder der Physisorption. Bei der Chemisorption werden kovalente Bindungen zwischen der Oberfläche und dem Adsorbat ausgebildet, weshalb die Adsorptionsenergie von chemisorbierten Spezies mit $80 - 400 \text{ kJ mol}^{-1}$ größer ist als die der physisorbierten Spezies (20 kJ mol^{-1}). Bei letzteren erfolgt die Adsorption aufgrund von Van der Waals- bzw. elektrostatischen Kräften zwischen der Elektrodenoberfläche und dem Adsorbat.

Zur Beschreibung der Abhängigkeit der an der Elektrodenoberfläche adsorbierten Menge eines Stoffes Θ von seiner Konzentration in der Lösung dienen die Adsorptionsisothermen. Wobei die Henry-, Langmuir-, Freundlich-, Frumkin- und Temkin-Isothermen zu den am häufig verwendetsten zählen und in der Literatur eingehend beschrieben werden [94a, 95a]. Die Ausbildung einer vollständigen Oberflächenbedeckung $\Theta = 1$ sollte die stärkste Inhibierung der Metallabscheidung hervorrufen, da das Tensid eine permeable Barriere bildet, die den Transport der Kationen zur Elektrodenoberfläche erschwert. Eine andere, ebenfalls die Konzentrationsabhängigkeit des Tensides bei der Metallabscheidung einbeziehende Vorstellung, berücksichtigt die kritische Mizellbildungskonzentration (cmc) [88]. Wenn der Tensidgehalt gleich bzw. größer als die kritische Mizellbildungskonzentration ist, bilden die Mizellen eine Membran, die an den Stellen der Elektrode mit der höchsten Energie verankert ist. Während des Fortschreitens der Elektrokristallisation wechseln die „verankerten Mizellen“ zu benachbarten Stellen höherer Energie. Die Dicke der mizellaren Schicht behindert den Ionentransport zur Elektrodenoberfläche, woraus sich bei hohen Stromdichten der Stofftransport als limitierender Schritt entwickelt. Bei Tensidkonzentrationen unterhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration wird die Elektrodenoberfläche nur partiell blockiert, da der Gehalt oberflächenaktiver Substanzen in der Lösung zu gering ist, als daß eine vollständige Adsorptionsschicht ausgebildet werden könnte. Deshalb werden bei unzureichender Netzmittelzugabe auch keine qualitativ hochwertigen Schichten erhalten.

Neben der gegebenen Tensidkonzentration im Elektrolyten ist das potentialabhängige Verhalten des Tensides (Elektrosorption) ausschlaggebend für das Abscheidungsverhalten. So fungiert u.a. bei Alkylarylen (z.B. Triton X) der hydrophobe Kopf beim Ruhepotential als Ankergruppe am Substrat, der hydrophile Schwanz wird dagegen erst bei einem

spezifischen Potential maximal an der Oberfläche adsorbiert [88]. Für gewöhnlich wird Tensiden mit aromatischen Bestandteilen eine bessere Adsorption und Beeinflussung zugeschrieben als alkylhaltigen organischen Verbindungen, die auf der starken Wechselwirkung der π -Elektronen des aromatischen Systems mit der positiv geladenen Metalloberfläche beruht [94b]. Eine aromatische Kopfgruppe verbessert die Adsorption, ist für den praktischen Einsatz jedoch nicht unbedingt erforderlich, was die Verwendung von Blockcopolymeren aus Polyethylen- und Propylenglycol belegt [88, 90]. Bei Polyoxyethylenlaurylether (POELE), einem Polyethylenglycolderivat mit Alkylrest wurde die Adsorption nur bei negativen Elektrodenpotentialen beobachtet [96]. Wie bereits erwähnt (Kap. 2.4.1), sind nicht nur Polyalkohole und sauerstoffhaltige Kohlenwasserstoffe, sondern auch Kohlenwasserstoffe mit Stickstoffheteroatom [85, 92, 93] wirksame Inhibitoren der Zinnabscheidung. Dabei erfolgt, in Analogie zur Ausbildung des Oxoniumions durch Wasserstoffassoziation am Ethersauerstoff im stark Sauern bei polyethoxylierten Verbindungen [90], die Adsorption über das quartäre Ammoniumion, wobei die Protonen ebenfalls von der Säure geliefert werden [85].

2.4.4.3 Konzept der harten und weichen Lewis Säuren und Basen nach Pearson

Das Konzept der harten und weichen Lewis Säuren und Basen (*Hard and Soft Lewis Acids and Bases*, HSAB), [97a], das von Pearson entwickelt wurde, ermöglicht Aussagen über die Wechselwirkung von organischen Molekülen mit metallischen Oberflächen [98 und Referenzliteratur darin].

Das Modell betrachtet die Stabilität von Komplexen zwischen Lewis Säuren A (Elektronenakzeptoren) und Lewis Basen B (Elektronendonatoren). Ein stabiler Komplex AB bildet sich, wenn eine harte Säure und eine harte Base oder eine weiche Säure und eine weiche Base miteinander reagieren. Die Lage des Gleichgewichtes $A + B \rightleftharpoons AB$ ist mit der Polarisierbarkeit und Elektronegativität der Komponenten verbunden.

Eine Metalloberfläche, die als Säure fungiert, ist nach Pearson beim Nullladungspotential weich, da nur spezifische Adsorption stattfindet. Bei hohen anodischen und kathodischen Potentialen nimmt das Metall dagegen einen harten Charakter an. Außerdem erfolgt die Unterscheidung der kristallografischen Flächen; die (111)-Ebene wird als hart, die (110)-Ebene als weich eingestuft. Die in der Praxis überwiegend verwendeten polygonalen Substrate nehmen daher eine Zwischenstellung ein.

Organische Moleküle können als Basen betrachtet werden. Je höher die Anzahl der freien Elektronen und die Polarisierbarkeit und je geringer die Elektronegativität, um so weicher ist das Molekül. Weiche Basen sind Elemente mit höheren Ordnungszahlen, Träger einsamer Elektronenpaare oder negativer Ladung, Moleküle mit p- oder π -Elektronen – Olefine und Aromaten. Harte Basen haben stark elektronegative Donoratome, die schwer zu oxidieren sind.

2.4.5 Untersuchungsmethoden

Um hochwertige Überzüge zu erhalten, werden sauren Zinnelektrolyten organische Additive zugesetzt, die vor allem durch die im folgenden aufgeführten Untersuchungsmethoden charakterisiert werden.

Erste grundlegende Aussagen werden für gewöhnlich durch potentiodynamische Untersuchungen (Kap. 4.1.1) und daraus erhältlichen Tafelauftragungen [131] gewonnen. Die Zyklovoltammetrie wird außerdem zur Badanalyse verwendet, da die Additivkonzentration die Peakflächen im kathodischen und anodischen Scan beeinflusst [99].

Die Adsorption der verwendeten Tenside kann durch Doppelschichtkapazitätskurven [86], die durch Elektrochemische Impedanzspektroskopie [100, 101], (Kap. 4.1.4.2) oder Polarographie zugänglich sind, quantifiziert werden. Außerdem kann, um die Wechselwirkung einer organischen Spezies mit einer Metalloberfläche zu beurteilen, die Elektrochemische Quarzmikrowaage eingesetzt werden [136], (Kap. 4.1.4.1). Die Elektrochemische Impedanzspektroskopie und Polarographie [85, 92, 93, 102a] liefern ferner Aussagen zum Nullladungspotential (p.z.c.), also dem Potential, an dem die Oberfläche ungeladen ist. Das in vielen Fällen vorhandene Dipolmoment organischer Spezies begünstigt die Adsorption an der Elektrodenoberfläche, die oftmals in der Nähe des elektrokapillaren Maximums am stärksten ist und zur Verringerung der Oberflächenspannung führt. Da organische Verbindungen größtenteils neutral sind und keine Ionenladung tragen, sind sie nur schwach solvatisiert und weisen im adsorbierten Zustand einen relativ geringen Abstand zur Elektrodenoberfläche auf.

Außerdem können mit spektroelektrochemischen Untersuchungen [102b] wie Raman-spektroskopie [88, 149] oder FT-IR Spektroskopie [96] wichtige Hinweise zum Wirkungsmechanismus organischer Substanzen gewonnen werden.

Aussagen zur Adsorption (Kap. 4.1.4.1) und die Charakterisierung galvanostatischer Abscheidungen (Kap. 4.1.3.2) können mit der Elektrochemischen Quarzmikrowaage erbracht werden, was die Vielseitigkeit der im folgenden Kapitel vorgestellten Methode widerspiegelt. Der Einfluß von Tensiden wird neben den makroskopischen und mikroskopischen Oberflächeneigenschaften (Kap. 4.1.1.1.1, Kap. 4.1.1.1.2) auch durch die Ausbildung bestimmter Vorzugsorientierungen, die mit Röntgenbeugung (Kap. 4.1.3.3) untersucht werden können, deutlich.

Zerstörende Tests, wie die Präparation von Querschliffen oder Kryobrüchen, lassen eine weitere Schichtcharakterisierung bzgl. der Struktur und Schichtdicke sowie Aussagen zur Bildung intermetallischer Phasen zu. Die Legierungsbildung kann u.a. über Röntgendiffraktometrie (XRD), Differenz-Scanning-Kalorimetrie (DSC) und Emissionsspektroskopie (ICP - *Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry*) beurteilt werden [103].

2.4.5.1 Elektrochemische Quarzmikrowaage

Die Quarzmikrowaage ist eine Meßtechnik, die zur *in situ* Untersuchung der Phasengrenzbereiche flüssig/fest bzw. gasförmig/fest geeignet ist und in den vergangenen 20 Jahren, nicht nur im elektrochemischen Sektor, zunehmend an Bedeutung gewonnen hat (vgl. dazu Übersichtsartikel [104, 105, 106] und Sonderband [107]).

Grenzflächenvorgänge und -eigenschaften wie Wachstum, Abbau und Zusammensetzung dünner Schichten, Bildung von Monoschichten durch Adsorption und Deckschichtbildung können durch dieses gravimetrische Verfahren charakterisiert werden. Mit der Schwingquarzmethode können *in situ* Masseänderungen im Bereich von ng cm^{-2} registriert werden und das bei gleichzeitig und unabhängig voneinander ablaufender Erfassung elektrochemischer Angaben wie elektrischer Ladung, Stromfluß bzw. Potential. Die verschiedenen simultan zugänglichen Meßdaten ermöglichen einen hohen Informationsgehalt und machen die Quarzmikrowaage zu einer leistungsfähigen Methode.

Eine der zahlreichen Anwendungsmöglichkeiten der Quarzmikrowaage ist die Beurteilung der elektrochemischen Metallabscheidung, auf deren Charakterisierung mit der passiven Meßtechnik (Netzwerkanalyse) im folgenden eingegangen wird.

Zentraler Bestandteil der Quarzmikrowaage ist eine im Schermodus arbeitende, einkristalline Scheibe aus $\alpha\text{-SiO}_2$. AT-Schnitte, die einen Winkel von -35.15° zur z-Achse des Kristallgitters aufweisen, sind Dickenscherschwinger (Quarzschnitte senkrecht zur y-Achse) mit einer minimalen Temperatur-Frequenz-Abhängigkeit.

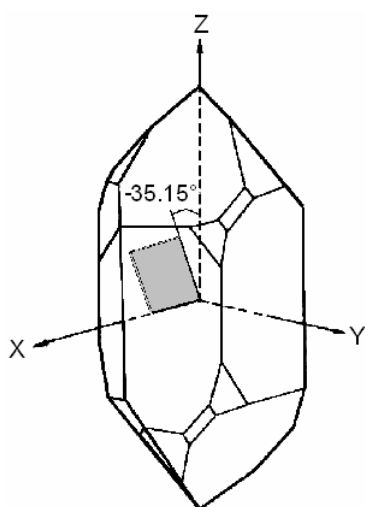


Abb. 5 Lage des AT-Schnittes im Quarzkristall

Ein Quarzkristall, der aufgrund des inversen piezoelektrischen Effektes durch ein elektrisches Wechselfeld zur Resonanzschwingung angeregt werden kann, versetzt die an ihn angrenzende Phase ebenfalls in Schwingung und ermöglicht dadurch mikrogravimetrische Aussagen zu Wechselwirkungs-, Abscheidungs- oder Auflösungsprozessen, so daß u.a. Schichtdickenbestimmungen, Korrosionsforschung, Elektrosorption, Katalyse, Dichte- und Viskositätsbestimmung, mechanistische Untersuchungen zur Elektrodenkinetik, zu Materialeigenschaften und Topographie möglich sind (Abb. 6). Das elektrische Wechselfeld wird dabei über dünne, auf den Quarz aufgebrachte metallische Schichten, die im elektrochemischen System als Arbeitselektroden genutzt werden können, angelegt.

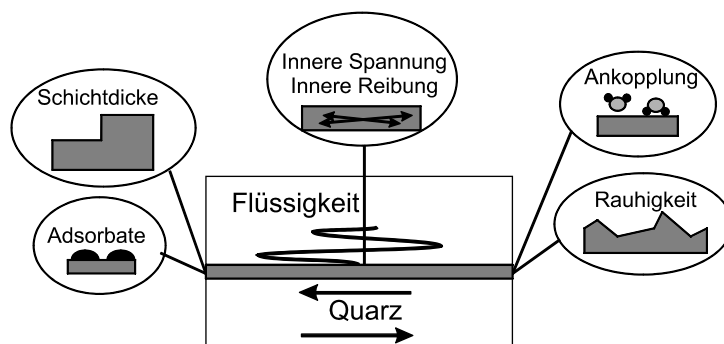


Abb. 6 Faktoren, die den Schwingungsvorgang eines Quarzes beeinflussen

Die mechanischen Eigenschaften eines Quarzkristalls, die durch seine Dicke und Rauigkeit bestimmt sind und sich in seiner mechanischen Impedanz $Z_{M,Q}^*$ widerspiegeln, werden durch den oszillierenden Quarz in eine elektrische Impedanz $Z_{E,Q}^*$ umgewandelt. Durch Modifikationen der mechanischen Beladung auf der Oberfläche, z.B. durch elektrochemische Prozesse, ändern sich die mechanische und dadurch auch die elektrische Impedanz. Die Erfassung der elektrischen Impedanz des unbeschichteten Quarzes $Z_{E,Q}^*$ und seiner Beladung $Z_{E,B}^*$ sowie deren Kehrwert (Admittanz) kann zur Charakterisierung des Quarzes und seiner Beschichtung verwendet werden. Die durch verschiedene Belegungen auf der Oberfläche eines Quarzkristalls hervorgerufenen Änderungen der Resonanzfrequenzkurve, die durch eine Lorentzkurve dargestellt werden kann, ist in Abb. 7 verdeutlicht.

Die Verschiebung der Resonanzfrequenzkurve durch die Belegung des Quarzes mit einer starren Schicht äußert sich in einer Abnahme der Resonanzfrequenz $f_{R,1} < f_{R,0}$, nicht jedoch in einer Änderung der Halbwertbreite $w_1 \approx w_0$. Bei Beladung des Schwingquarzes mit einer rauen oder viskoelastischen Schicht kommt es neben einer Frequenzerniedrigung $f_{R,2} < f_{R,0}$ zur Zunahme der Halbwertsbreite $w_2 > w_0$ der Resonanzkurve.

Aussagen zur Änderung der Halbwertsbreite w und somit zur Dämpfung, die eine Oberflächenbelegung infolge ihrer Rauigkeit, Viskoelastizität oder Innenspannungen hervorruft, sind über Admittanzmessungen des Quarzkristalls in der Nähe seiner Resonanz-

frequenz zugänglich (Netzwerkanalyse - passive Meßtechnik). Mit einer einfachen Oszillator-schaltung (aktive Meßtechnik) kann häufig nur die Änderung des Resonanzmaximas verfolgt werden; was, wenn nicht die Untersuchung starrer, glatter Filme im Fokus steht, einen wesentlichen Nachteil gegenüber der Netzwerkanalyse darstellt.

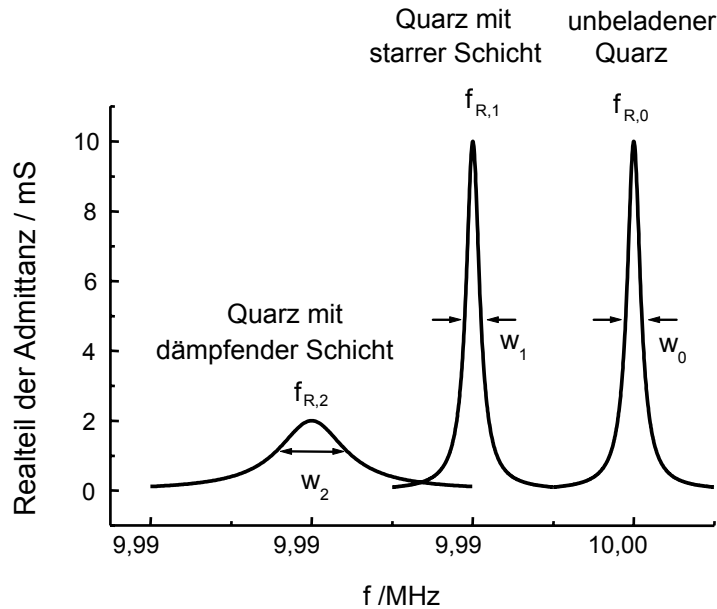


Abb. 7 Frequenz- und Dämpfungscharakteristik für unterschiedliche Beladungszustände eines 10 MHz Quarzes

Die Änderung der mechanischen Eigenschaften des Quarzes durch das unmittelbar angrenzende Medium führt zu einer komplexen Frequenzverschiebung Δf^* (Gl. (14)), bei der der Realteil die Änderung des Resonanzfrequenzmaximas Δf und der Imaginärteil der Änderung der halben Halbwertsbreite Δw der Resonanzkurve entspricht:

$$\Delta f^* = (f - f_{R,0}) + j \frac{(w - w_0)}{2} = \Delta f + j \frac{\Delta w}{2} \quad \text{Gl. (14)}$$

Der Index 0 bezieht sich auf den unbeladenen Quarzresonator; $j^2 = -1$.

Die komplexe Frequenzänderung Δf^* kann als proportional zur mechanischen Impedanz der aufgetragenen Schicht angesehen werden (Gl. (15)), wenn $Z_{M,B}^*$ sehr klein gegenüber der mechanischen Impedanz des Quarzes $Z_{M,Q}$ ist [108]. Die Frequenzverschiebung Δf^* entspricht dann dem Verhältnis der mechanischen Impedanz der Beladung $Z_{M,B}^*$ zur realen Scherimpedanz des Quarzes $Z_{M,Q}$. $Z_{M,B}^*$ hängt dabei im wesentlichen von der Masse, der Viskoelastizität und der Rauigkeit der Beladung ab. Für verschiedene Beladungszustände

eines Dickenschwingers werden mechanische Impedanzen $Z_{M,B}^*$, deren Einflußgrößen, unendliche und endliche Schichtdicken sowie verschiedene Schichtmodelle betrachtet [109].

$$\Delta f^* \approx j \frac{f_{R,0}}{\pi Z_{M,Q}} Z_{M,B}^* \quad \text{Gl. (15)}$$

Die reale Scherimpedanz des Quarzes $Z_{M,Q}$ ist eine Materialkonstante, in der der Schermodul μ_Q und die Dichte des Quarzes ρ_Q miteinander verknüpft sind; $Z_{M,Q} = \sqrt{\mu_Q \rho_Q} = \sqrt{2.957 \cdot 10^{10} \text{ Nm}^{-2} \cdot 2648 \text{ kgm}^{-3}} = 8.849 \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (AT-Schnitt), (vgl. Gl. (16), Gl. (20)).

Das Admittanzspektrum eines Schwingquarzes in einer Flüssigkeit hängt von der Elektrodenmikrostruktur, dem Qualitäts- bzw. Q-Faktor ($Q = f_{R,0} w_0^{-1}$), der Morphologie des abgeschiedenen Oberflächenfilmes und den Eigenschaften der flüssigen Grenzphase und der Ankopplung zwischen fester und flüssiger Phase ab [110].

Erfolgt die Belegung der Quarzoberfläche mit einer starren, glatten, dünnen und homogenen Schicht (vgl. $f_{R,1}$ in Abb. 7), die ähnliche mechanische Eigenschaften wie der Quarzkristall aufweist (μ_Q , ρ_Q), verändert sich die Dämpfung w praktisch nicht und die eintretende Frequenzverschiebung Δf ist proportional zur Änderung der Massebelegung Δm , die nach der Gleichung von Sauerbrey (Gl. (16)), [111] berechnet werden kann. In ihr stellen Δf die Frequenzänderung, $f_{R,0}$ die Grundresonanzfrequenz, Δm die Änderung der Massebelegung, A die massesensitive Oberfläche, μ_Q der Schermodul sowie ρ_Q die Dichte des Quarzes dar.

$$\Delta f = - \frac{2f_{R,0}^2 \Delta m}{\sqrt{\mu_p \mu_Q} A} = - \frac{2f_{R,0}^2 \Delta m}{Z_{M,Q} A} = -C_{SB} \frac{\Delta m}{A} \quad \text{Gl. (16)}$$

Für den in eigenen Untersuchungen verwendeten 10 MHz Quarz (AT-Schnitt) betrug der Sauerbreyfaktor $C_{SB} = 226 \text{ Hz cm}^2 \mu\text{g}^{-1}$.

Häufig kommt es bei elektrochemischen Prozessen zur Veränderung der Oberflächentopographie und damit nicht nur zu einer Verschiebung der Resonanzfrequenz zu kleineren Frequenzen $f_{R,2}$, sondern auch zu einer Verbreiterung der Halbwertsbreite w_2 (Abb. 7). Eine Änderung zu w_2 tritt u.a. auf, wenn die auf dem Quarz befindliche Belegung sehr rauh und/oder viskoelastisch ist; letzteres kommt vor allem bei Polymerschichten zum Tragen.

Oberflächenrauigkeiten führen zu Oberflächenhohlräumen in denen Elektrolyt eingeschlossen wird, der durch die Scheroszillation mitbewegt und somit als zusätzliche Masse erfaßt wird (*trapped liquid*-Effekt). Die eingelagerte Flüssigkeitsmenge Δm_{FI} , die als völlig starr angenommen wird, kann mit Hilfe eines idealisierten Rauigkeitsmusters, das aus periodisch aufeinanderfolgenden halbkugelförmigen Erhebungen und Vertiefungen mit einem einheitlichen Durchmesser ε besteht, ermittelt werden (Gl. (17)), [112].

$$\Delta m_{FI} = \rho_{FI} A \frac{\varepsilon}{2} \quad \text{Gl. (17)}$$

Die durch die mitgeführte Flüssigkeitsmenge Δm_{FI} hervorgerufene Frequenzverschiebung Δf_{FI} (Gl. (18)) kann dann auf Grundlage der Sauerbrey-Gleichung (Gl. (16)) formuliert werden.

$$\Delta f_{FI} = -C_{SB} \frac{\Delta m_{FI}}{A} \quad \text{Gl. (18)}$$

Die Oberflächenrauigkeiten, die mit AFM bestimmt werden können [113], müssen dabei kleiner als die Eindringtiefe der Scherwelle δ in den Elektrolyten (Gl. (19)) sein ($\delta_{H_2O} \approx 100 - 200$ nm bei $T = 293$ K und 10 MHz Quarz). Die Eindringtiefe der Scherwelle δ in das flüssige Medium repräsentiert die Schichtdicke der durch den Resonator mitbewegten Flüssigkeit und hängt von den Flüssigkeitseigenschaften wie Viskosität η_{FI} und Dichte ρ_{FI} [109] ab.

$$\delta = \sqrt{\frac{\eta_{FI}}{\pi f \rho_{FI}}} \quad \text{Gl. (19)}$$

Bei sehr rauen Oberflächen kommt es nicht nur zur zusätzlichen Erfassung mitbewegter Flüssigkeit (*trapped liquid*-Effekt), sondern auch zu Turbulenzen, die die Auswertung der QCM-Daten erschweren. In einer rauigkeitsverursachten komplexen Frequenzverschiebung Δf^* (Gl. (14)) ist deshalb ein durch das nichtlaminare Strömungsprofil hervorgerufener Energieverlust enthalten.

In den Modellen [114, 115], (s. Gl. (20)) und [116] werden rauigkeitsbedingte Frequenz- und Dämpfungsänderungen beschrieben und separiert. Dabei wird die mechanische Impedanz $Z_{M,B,rau}^*$ als Funktion der mittleren Oberflächenrauigkeit erfaßt, die durch zwei Parameter, L_R in vertikaler und ξ in horizontaler Richtung, charakterisiert ist (s. Abb. 8).

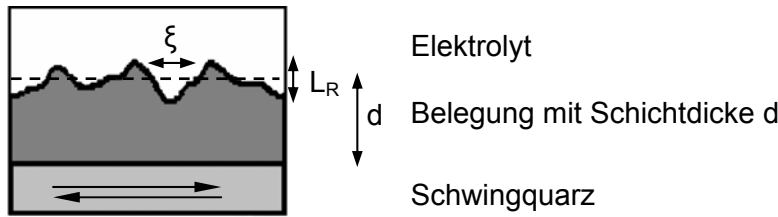


Abb. 8 Schema eines Schwingquarzes mit rauher Oberflächenbelegung

Die mechanische Impedanz einer sehr rauhen Schicht $Z_{M,B,rauh}^*$, die proportional zur rauigkeitsbedingten Frequenzverschiebung Δf_{rauh}^* ist, kann mit folgender Gleichung beschrieben werden [114, 115].

$$Z_{M,B,rauh}^* \sim \Delta f_{rauh}^* = -\frac{f_{R,0}^2}{\pi Z_Q} \rho_{FI} \left(\frac{1}{q_0} + \frac{L_R}{\xi^2 q_1^2} - \frac{1}{W \xi^2 q_1^2} \left\{ \frac{2q_0}{q_1} [\cosh(q_1 L_R) - 1] + \sinh(q_1 L_R) \right\} \right) \quad \text{Gl. (20)}$$

mit

$$q_0 = \sqrt{\left(\frac{2\pi i f_{R,0} \rho_{FI}}{\eta_{FI}} \right)}, \quad q_1^2 = q_0^2 + \xi^{-2}, \quad W = q_1 \cosh(q_1 L_R) + q_0 \sinh(q_1 L_R)$$

Wenn die charakteristische Längenskala der Rauigkeit in horizontaler Richtung ξ viel kleiner als die Eindringtiefe der Scheroszillation δ in das flüssige Medium ist, wird hauptsächlich der durch mitbewegte Flüssigkeit hervorgerufene Effekt verursacht.

Abweichungen vom Sauerbreyverhalten werden durch Oberflächenrauigkeiten ebenso wie durch viskoelastische Eigenschaften der Belegung hervorgerufen. Zudem kann es zur Überlagerung beider Effekte kommen, was bei Polymer- [117] ebenso wie bei Metallschichten [118] gezeigt wurde.

Die komplexe Frequenzverschiebung Δf^* wird dann als Summe der nichtlinearen Anteile der komplexen Frequenzverschiebung durch die viskoelastische Schicht Δf_{visk}^* und der durch die Rauigkeit verursachten Δf_{rauh}^* aufgefaßt.

$$\Delta f^* = \Delta f_{rauh}^*(L_R, \xi, \rho_{FI}, \eta_{FI}) + \Delta f_{visk}^*(d, \xi, \rho, G^*) \quad \text{Gl. (21)}$$

Dabei wird Δf_{rauh}^* , wie bereits erwähnt, durch die charakteristischen Längenskalen der Oberflächenrauigkeit in vertikaler L_R und horizontaler ξ Richtung (Abb. 8), die Dichte ρ_{FI} und Viskosität des angrenzenden Mediums η_{FI} bestimmt. Die viskoelastische Frequenzverschiebung Δf_{visk}^* hängt von der Schichtdicke d , der Dichte ρ und dem komplexen

Schermodulus $G^* = G' + jG''$ ab, der sich aus Speicher- G' und Verlustmodul G'' zusammensetzt; G' umfaßt die elastischen Merkmale des Filmes und G'' dessen Viskosität [119].

Auch die diffuse Doppelschicht [94c, 95c, 102d] besitzt viskoelastische Eigenschaften, die von der Relaxation der ionischen Atmosphäre herrühren, die langsamer als die Scherbewegung des Quarzes sein kann [119].

Für dünne Belegungen auf dem Schwingquarz sind aus dem Verhalten der Frequenz- und Dämpfungsänderung bei verschiedenen Obertonordnungen Rückschlüsse auf die viskoelastischen Eigenschaften möglich [120].

Bei elektrolytischen Kupferabscheidungen konnte die Dämpfungsänderung bei geringen Schichtdicken vollständig auf Oberflächenrauigkeiten zurückgeführt werden. Bei großen Schichtdicken wurde dagegen ein viskoelastischer Term der elektrolytisch abgeschiedenen Schicht prognostiziert, bei dem der Verlustmodul G'' als vernachlässigbar klein gegenüber dem Speichermodul G' angenommen wurde. Der energieverbrauchende Anteil tritt auf, wenn aneinander gleitende bzw. reibende Körner Gitterschwingungen (Phononen) anregen, was zu einer veränderter Scherbewegung des Quarzes und der Umwandlung in thermische Energie führen kann. Die Phononenanregung ist zum einen von der Oberflächenbedeckung aber auch von der Korngröße und Schichtdicke abhängig [121, 122].

2.4.5.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) ist ein zerstörungsfreies Analyseverfahren, bei dem durch Wechselstrommessungen an elektrochemischen Systemen Aussagen über die Struktur der Doppelschicht, Elektrodenreaktionen u.a. erhältlich sind [100, 102c].

Bei der EIS wird eine Probe mit einer sinusförmigen Wechselspannung

$$U(t) = U_m \sin(\omega t + \varphi_U) \quad \text{Gl. (22)}$$

mit der Amplitude U_m (5 – 10 mV) und der Kreisfrequenz $\omega = 2\pi f$ angeregt und relaxiert in einen quasi-stationären Zustand. Bei dem durch das Meßsystem resultierenden ebenfalls sinusförmigen Wechselstromsignal I

$$I(t) = I_m \sin(\omega t + \varphi_I) \quad \text{Gl. (23)}$$

mit dem Phasenwinkel $\varphi = \varphi_U - \varphi_I$, ist der Strom gegenüber der vorgegebenen Spannung phasenverschoben. Die Größe der Amplitude U_m und I_m sowie die Phasenverschiebung hängen von der Elektrodenreaktion ab. Spannung und Strom können als komplexe Funktionen beschrieben werden:

$$U(j\omega) = U_m e^{j(\omega + \varphi_U)} \quad \text{Gl. (24)}$$

$$I(j\omega) = I_m e^{j(\omega + \varphi_I)} \quad \text{Gl. (25)}$$

Als Impedanz Z (komplexer Wechselstromwiderstand) wird die folgende Beziehung zwischen Spannung und Strom verstanden:

$$Z(j\omega) = \frac{U_m}{I_m} e^{j(\varphi_U - \varphi_I)} = |Z| e^{j\varphi} = Z' + jZ'' = |Z| \cos\varphi + j|Z| \sin\varphi \quad \text{Gl. (26)}$$

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (jZ'')^2} \quad \text{Gl. (27)}$$

mit $Z(j\omega)$ - frequenzabhängige elektrochemische Impedanz, $|Z|$ - Betrag der Impedanz, Z' , Z'' - Real- bzw. Imaginärteil der Impedanz.

Impedanzdaten werden in einem weiten Frequenzbereich aufgenommen, um möglichst viele Elektrodeneigenschaften und -reaktionen ermitteln zu können. Das erhältliche Impedanzspektrum kann als Nyquistdiagramm (Auftrag des Imaginärteils Z'' über dem Realteil Z') oder als Bode-Diagramm (Logarithmus des Impedanzbetrages $|Z|$ und des Phasenwinkels φ über dem Logarithmus der Frequenz), (Abb. 9) dargestellt werden. Die Auswertung des Impedanzspektrums erfolgt mit einem physikalischen Modell, das die Elektrodenreaktion in einem Ersatzschaltbild widerspiegelt. Dabei besteht das einfachste Ersatzschaltbild einer Elektrode (Abb. 10) aus Durchtrittswiderstand (R_D), Doppelschichtkapazität (C_{DS}) und dem Elektrolytwiderstand (R_E).

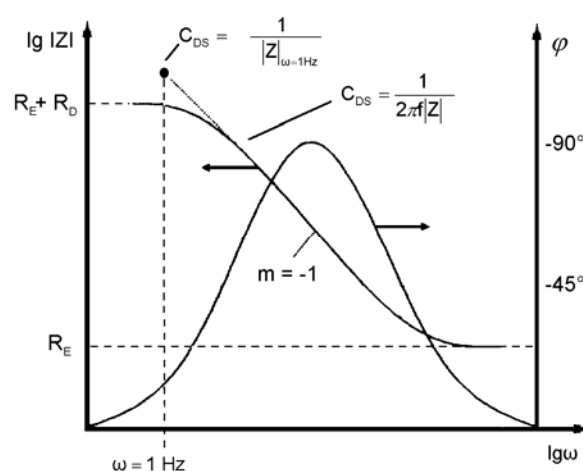


Abb. 9 Bode-Diagramm des Ersatzschaltbildes aus Abb. 10

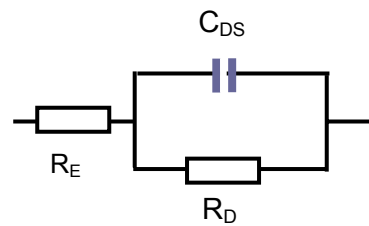


Abb. 10 Ersatzschaltbild einer Metallelektrode im Elektrolyten

Die Kapazität des Kondensators C_{DS} , die als Doppelschichtkapazität Elektrode/Elektrolyt verstanden wird, ist aus jedem Punkt des Impedanzkurventeils mit dem Anstieg $m = -1$ ermittelbar:

$$C_{DS} = \frac{1}{2 \pi f |Z|} = \frac{1}{\omega |Z|} \quad \text{Gl. (28)}$$

Die vorhergehende Gleichung vereinfacht sich zu:

$$C_{DS} = \frac{1}{|Z|_{\omega=1\text{Hz}}} \quad \text{Gl. (29)}$$

wenn der kapazitive Kurvenast ($m = -1$) auf den Frequenzwert $\omega = 1 \text{ Hz}$ extrapoliert wird.

Eine nach dem Modell von Helmholtz aufgebaute starre elektrochemische Doppelschicht hat annähernd die Eigenschaften eines elektrischen Plattenkondensators [94c, 95c, 102d]. Die Doppelschichtkapazität C_{DS} ist dann von spezifischen Systemeigenschaften wie der Dielektrizitätskonstante ϵ_r , der Elektrodenoberfläche A und der Dicke der Doppelschicht d_{DS} sowie der elektrischen Feldkonstante $\epsilon_0 = 8.8 \cdot 10^{-12} \text{ A s V}^{-1} \text{ m}^{-1}$ abhängig (Gl. (30)):

$$C_{DS} = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d_{DS}} \quad \text{Gl. (30)}$$

Durch die Adsorption von organischen Molekülen an der Elektrodenoberfläche ($\epsilon_r = 3 - 8$, vgl. $\epsilon_{r,H_2O} \approx 80$) sinkt der Wert für C_{DS} und ermöglicht dadurch Aussagen über den Austausch von Wassermolekülen gegen (spezifisch) adsorbierte Moleküle oder Ionen.

Wenn bei dem als zeitstabil vorausgesetzten Meßsystem neben einer zeitabhängigen Verdrängungsadsorption die chemische Reaktion der untersuchten Oberfläche mit dem Elektrolyten stattfindet, wird das Impedanzspektrum komplexer.

2.4.5.2.1 Der Bedeckungsgrad

Für die Adsorption organischer Moleküle an einer Metalloberfläche ergeben sich die in Abb. 11 gezeigten Abhängigkeiten von der Konzentration und der Zeit. Während ein Elektrolyt ohne organischen Inhibitor eine zeitlich stabile Doppelschichtkapazität $C_{DS,0}$ aufweist, kommt es bei Zugabe adsorbierbarer Spezies zu einer konzentrations- und zeitabhängigen Änderung. Sowohl mit steigender Konzentration einer an einer Metalloberfläche adsorbierenden organischen Substanz als auch mit zunehmender Zeit sinkt die durch Impedanzspektroskopie ermittelbare Doppelschichtkapazität C_{DS} . Dabei nimmt die Doppelschichtkapazität einen spezifischen Grenzwert $C_{DS,I}$ an, der für hohe Konzentrationen am schnellsten erreicht ist.

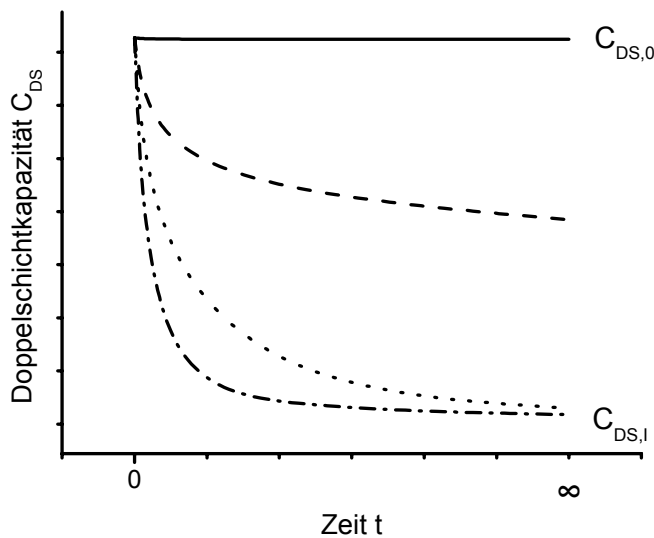


Abb. 11 schematische Änderung der Doppelschichtkapazität C_{DS} einer Metalloberfläche durch Adsorption eines organischen Inhibitors ohne interne Wechselwirkungskräfte; Einfluß von Konzentration und Zeit
ohne Inhibitor (—), niedrige (---), mittlere (.....), hohe (— · —) Konzentration

Frumkin und Damaskin haben u.a. den Bedeckungsgrad Θ einer Oberfläche durch adsorbierte Moleküle formuliert, der im folgenden vorgestellt wird und durch die in Abb. 11 dargestellten Zusammenhänge verdeutlicht werden soll.

Ausgehend von der Gleichung für den Plattenkondensator (Gl. (30)) wird der inhibitorfreie Elektrolyt ($\Theta = 0$) durch die Doppelschichtkapazität $C_{DS,0}$ charakterisiert. Wenn organische Moleküle bei kleinen und mittleren Konzentrationen an der Oberfläche adsorbieren, steigt der Bedeckungsgrad und die Doppelschichtkapazität sinkt aufgrund der abnehmenden Dielektrizitätszahl ϵ_r (s.o); was der Summe von durch Adsorbat belegten und freien Bereichen auf der Metalloberfläche entspricht (Abb. 12). Bei hohen Konzentrationen kommt es zu einer vollständigen Bedeckung ($\Theta = 1$) und die Doppelschichtkapazität des Systems

entspricht dem spezifischen Wert $C_{DS,I}$. Für eine Adsorptionssättigung ($\Theta = 1$) sind die stärksten Einflüsse auf die Metallabscheidung zu erwarten.

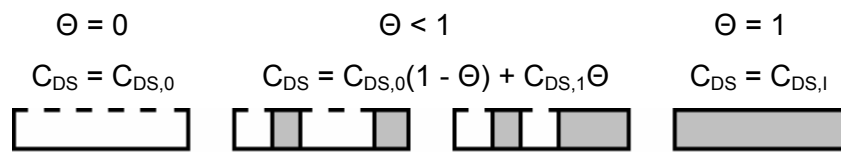


Abb. 12 Stadien der Bedeckung Θ einer Oberfläche durch zunehmende Adsorption eines organischen Inhibitors (grau unterlegt)

Der Bedeckungsgrad Θ kann nach Frumkin und Damaskin durch das in Gl. (31) dargestellte Verhältnis beschrieben werden [95b]:

$$\Theta = \frac{C_{DS} - C_{DS,0}}{C_{DS,1} - C_{DS,0}} \quad \text{Gl. (31)}$$

2.4.5.3 Röntgendiffraktometrie an Zinnschichten

Eine weitere Methode zur Schichtcharakterisierung ist die Untersuchung von elektrochemischen Reinzinnabscheidungen mit Röntgendiffraktometrie, wodurch Aussagen zur Morphologie und bevorzugten Orientierung (Textur [123, 124]) gewonnen werden können [125]. Des weiteren können an einer Verschiebung der Reflexe, die durch auftretende Innenspannungen in der galvanisch erzeugten Schicht verursacht werden, erste Tendenzen der Whiskerbildung ausgemacht werden [13]. Bei Whiskern wurden vor allem die niedrig-indizierte kristallographische Achsen (100), (001), (101) und (111) beobachtet [126].

2.4.5.3.1 Texturbestimmung

Die Kristallite in elektrochemisch erzeugten Schichten liegen meistens in bestimmten Vorzugsorientierungen vor, die von den Abscheidungsbedingungen abhängen. Diese Vorzugsrichtungen befinden sich in kristallographischen Richtungen und/ oder Ebenen, die die Ursache für die Anisotropien des Materials und möglicherweise das bevorzugte Whiskerwachstum entlang bestimmter Netzebenen sind. So gilt ein dominierender (301)-Reflex als Hinweis, jedoch nicht als absoluter Nachweis auf Whiskerbildung [9, 13].

Für die Bestimmung der Textur ist die Röntgendiffraktometrie geeignet, da die Intensität der gemessenen Reflexe von den Referenzen der JCPDS-Datei – International Centre for Diffraction Data abweichen. Die Berechnung des Texturgrades TC_n für eine Netzebene (hkl) erfolgt nach Gleichung Gl. (32):

$$TC_{n(hkl)} = \frac{\frac{I_{n(hkl)}}{I_{n(hkl)}^0}}{\frac{1}{k} \sum_{n=1}^k \frac{I_{n(hkl)}}{I_{n(hkl)}^0}} \quad \text{Gl. (32)}$$

mit $I_{n(hkl)}$ - gemessene Intensität der Netzebene (hkl), $I_{n(hkl)}^0$ - Intensität der gemessenen Netzebene nach der JCPDS-Datei und k - Anzahl der gemessenen Reflexe.

Ein hoher Wert $TC_{n(hkl)} < k$ für eine Netzebene bedeutet, daß diese bevorzugt (texturiert) auftritt. Wäre $TC_{n(hkl)} = k$, dann würde eine ausgeprägte (vollständige) Textur in Richtung der Netzebene hkl_n vorliegen. Der Wert $TC_{n(hkl)} = 0$ drückt aus, daß keine Kristallite in dieser Richtung vorhanden sind.

3 Versuchsanordnungen und Durchführungsbedingungen

Die in den Experimenten verwendeten Elektrolyte (Kap. 3.1), organischen Zusätze (Kap. 3.2), Meßmethoden und Geräte (Kap. 3.3) sind in den folgenden Kapiteln aufgeführt.

3.1 Elektrolyte

3.1.1 Zinn-Methansulfonsäure-Elektrolyt

Der untersuchte Zinn-Methansulfonsäure-Elektrolyt (SnMSA) setzte sich aus 0.21 mol l^{-1} $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ (25.0 g l^{-1} Sn(II) in Form von 119.0 ml l^{-1} Solderplate Zinnlösung) und 0.95 mol l^{-1} $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ (96.5 ml l^{-1} Solderplate Spezialsäure) zusammen.

3.1.2 Solderplate High Speed-Matt-Elektrolyt

Der Solderplate High Speed-Matt-Elektrolyt (HS-M) bestand aus dem SnMSA-Elektrolyten (Kap. 3.1.1), 20 ml l^{-1} Solderplate HS-M Starterlösung und 20 ml l^{-1} Solderplate HS-M Zusatzlösung der Atotech Deutschland GmbH.

3.1.3 Zinnfreie Methansulfonsäurelösung

Für Referenzzwecke wurde eine zinnionenfreie Methansulfonsäurelösung mit 1.05 mol l^{-1} $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ (107 ml l^{-1} Solderplate Spezialsäure) eingesetzt, die den gleichen Gehalt an freier Methansulfonsäure aufwies wie der SnMSA-Elektrolyt (Kap. 3.1.1).

3.1.4 Silbermethansulfonsäureelektrolyt

Die Silbermethansulfonsäureelektrolyte (AgMSA) für Untersuchungen von Reinsilberabscheidungen bestanden aus 0.01 mol l^{-1} Ag(I) in Form von 3.92 ml l^{-1} Goldschmidt Silbermethansulfonsäurelösung und 0.95 mol l^{-1} freier Methansulfonsäure (96.5 ml l^{-1} Solderplate Spezialsäure).

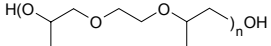
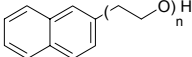
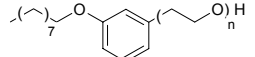
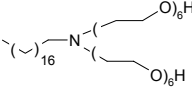
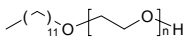
3.1.5 Zinn-Silber-Methansulfonsäure-Elektrolyt

Für Zinnlegierungsabscheidungen wurde ein Elektrolyt (AgSnMSA) aus 0.21 mol l^{-1} $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ (119.0 ml l^{-1} Solderplate Zinnlösung), 0.01 mol l^{-1} AgCH_3SO_3 (3.92 ml l^{-1} Goldschmidt AgMSA-Lösung) und 0.95 mol l^{-1} $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ (96.5 ml l^{-1} Solderplate Spezialsäure) verwendet.

3.2 Nichtionische polyethoxylierte Tenside

Untersuchungen wurden mit nichtionogenen polyethoxylierten Tensiden durchgeführt, die freundlicherweise durch die BASF AG zur Verfügung gestellt wurden. Die jeweiligen Strukturformeln und die eingesetzten Konzentrationen sind in der folgenden Tabelle angegeben.

Tab. 3 für Untersuchungen verwendete nichtionische polyethoxylierte Tenside der BASF AG

Produktname	Formel	Akronym	M /(g mol ⁻¹)	c /(g l ⁻¹)	c /(mol l ⁻¹)
Pluronic RPE 3110 Propylen-Ethylen- Oxid-Polymer (n=20)		RPE 3110	3100	0.5	1.6 · 10 ⁻⁴
				1.5	4.8 · 10 ⁻⁴
				5.0	1.6 · 10 ⁻³
Lugalvan BNO 12 Lugalvan BNO 24 (n = 12 bzw. 24) Naphthalinethoxylat		BNO 12	657	0.5	7.6 · 10 ⁻⁴
				1.5	2.3 · 10 ⁻³
				5.0	7.6 · 10 ⁻³
		BNO 24	1186	0.5	4.2 · 10 ⁻⁴
				1.5	1.3 · 10 ⁻³
				5.0	4.2 · 10 ⁻³
Lutensol AP 10 Lutensol AP 14 Lutensol AP 20 (n = 10, 14 bzw. 20) Nonylphenoethoxylat		AP 10	675	0.5	7.4 · 10 ⁻⁴
				1.5	22.2 · 10 ⁻⁴
				5.0	74.1 · 10 ⁻⁴
		AP 14	851	0.5	5.9 · 10 ⁻⁴
				1.5	17.6 · 10 ⁻⁴
				5.0	58.8 · 10 ⁻⁴
		AP 20	1115	0.5	4.5 · 10 ⁻⁴
				1.5	13.5 · 10 ⁻⁴
				5.0	44.8 · 10 ⁻⁴
Lutensol FA 12 Oleylaminethoxylat		FA 12	798	0.5	6.3 · 10 ⁻⁴
				1.5	18.8 · 10 ⁻⁴
				5.0	62.6 · 10 ⁻⁴
Polyoxyethylenlauryl- ether (Brij 35, n = 6)		POELE	450	0.9	2.0 · 10 ⁻³
				1.8	4.0 · 10 ⁻³
				4.5	1.0 · 10 ⁻²

3.3 Meßmethoden

3.3.1 Potentialabhängige Untersuchungen

Das Potential der Arbeitselektrode wurde bei allen Untersuchungen gegen eine gesättigte Kalomelektrode (SCE, Meinsberg Sensortechnik, Meinsberg), $0 V_{\text{NHE}} = 0.241 V_{\text{SCE}}$ gemessen.

Das Verhalten unter potentiodynamischen Bedingungen, d.h. bei einer Vorschubgeschwindigkeit von $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ (wenn nicht anders angegeben), wurde bei Raumtemperatur in einer Metrohm-Meßzelle untersucht, in der eine rotierende Scheibe (500 Upm) als Arbeitselektrode eingesetzt wurde (Steuereinheit Metrohm 628-10).

Vor jeder Messung wurde der Elektrolyt gewechselt und mindestens 10 min mit Schutzgas gespült.

Bei Untersuchungen mit der rotierenden Nickelelektrode wurde Zinn als Gegenelektrode verwendet, wenn Platin als Arbeitselektrode diente, war die Gegenelektrode ebenfalls Platin.

3.3.2 Arbeitsbedingungen bei der Elektrolyse

3.3.2.1 Vorbehandlung der Substrate

Gewalzte Kupferbleche wurden mit Reinigungsvlies (SANHA® Fittings) mechanisch poliert und unter Rückfluß in dichlormethanhaltigem Dampf chemisch entfettet.

Eine kathodische Entfettung im alkalischen Bad (Unar EL 63, Schering) für 30 s bei einer Stromdichte von -100 mA cm^{-2} (Netzgerät Statron Typ 3217, Fürstenwalde) wurde für alle verwendeten Substrate durchgeführt.

Zur Oberflächendekapierung und -aktivierung wurden die Bleche in 10 %iger Uniclean-675-Lösung (Atotech Deutschland GmbH) getaucht und danach gründlich mit bidestilliertem Wasser gespült.

3.3.2.2 Elektrolyse in der Hullzelle

Die galvanische Abscheidung erfolgte in einer standardmäßig vertriebenen Hullzelle aus Plexiglas mit einem Elektrolytvolumen von 250 ml. Die Zinnanode (L/B/H – (99/54/8) /mm) wurde mit Filterpapier (S&S 595, Schleicher und Schüll, Dassel) ummantelt.

Um einer Verarmung an Metallionen vor der Kathode entgegenzuwirken, wurde ein Wischmotor (Fa. Robert Bosch GmbH, Stuttgart, Typ WX 12 V 135°) mit rechtwinklig gebogenem Rührblatt aus Plexiglas zur Elektrolytbewegung verwendet. Die Bewegungen des Rührers lagen bei etwa 45 pro Minute.

Die Abscheidungen erfolgten bei -2.5 A (Statron Typ 3217, Fürstenwalde) für 240 s bei Raumtemperatur. Das entspricht, bei einer Stromausbeute von 100 %, einer mittleren Schichtdicke von $10 \text{ }\mu\text{m}$ Zinn (Anhang 6.1, Gl. (40)).

3.3.2.3 Galvanostatische Abscheidungen im Dreielektrodensystem

Elektrochemische Abscheidungen im Dreielektrodensystem wurden bei -5 , -20 und -100 mA cm^{-2} bei einer konstanten Ladung $Q = -6.1 \text{ C cm}^{-2}$ bei Raumtemperatur durchgeführt. Dabei dienten gewalzte Cu-Substrate ($30 \times 32 \times 0.1$) als Arbeitselektroden und eine gesättigte Kalomelelektrode als Referenzelektrode. Bei Reinzinnabscheidungen wurde Reinzinn, bei Legierungsabscheidungen ein Platinblech als Gegenelektrode verwendet.

Für Untersuchungen mit Röntgenbeugung und der Elektrochemischen Quarzmikrowaage wurden Reinzinnschichten aus inhibitorfreiem SnMSA-Elektrolyten (Kap. 3.1.1), aus Solderplate HS-M-Elektrolyten (Kap. 3.1.2) sowie SnMSA-Elektrolyten mit jeweils 0.5 und 1.5 g l^{-1} Pluronic RPE 3110, Lugalvan BNO 12 und BNO 24 abgeschieden.

Reinsilberschichten wurden aus AgMSA-Elektrolyten (Kap. 3.1.4) mit 0, 0.05, 0.2, 0.5 mol l⁻¹ Thioharnstoff (TU, zur Synthese, Merck KGaA, Darmstadt) und 0, 0.002, 0.004 und 0.01 mol l⁻¹ Polyoxyethylenlaurylether (POELE, Brij 35, zur Synthese, Merck-Schuchardt, Hohenbrunn) erzeugt.

Für die Abscheidung von Zinnsilberschichten wurde mit AgSnMSA-Elektrolyten (Kap. 3.1.5) und Thioharnstoffkonzentrationen (TU) von 0.05, 0.2, 0.5 mol l⁻¹ sowie Konzentrationen an Polyoxyethylenlaurylether (POELE, Brij 35) von 0 bzw. 0.002 mol l⁻¹ gearbeitet.

3.3.2.4 Untersuchungen mit der Elektrochemischen Quarzmikrowaage

Simultane elektrochemische und gravimetrische Untersuchungen wurden mit der Elektrochemischen Quarzmikrowaage (EQCM) durchgeführt.

Dabei wurden oberflächenpolierte AT-Schnitte (Dickenscherschwinger) mit einer Grundresonanzfrequenz von $f_{R,0} = 10$ MHz verwendet (XA2579P, Fa. Vectron International/KVG, Neckarbischofsheim). Die beidseitig der Quarze aufgetragenen schlüssellochförmigen Elektroden (Abb. 13) waren aus Gold (Schichtdicken 50 – 100 nm) (Abb. 14) oder Kupfer (Schichtdicke 150 – 200 nm), (Abb. 14) und wurden auf haftvermittelnde Chromschichten (Schichtdicke max. 10 nm) aufgedampft. Die in der Laborbeschichtungsanlage (B30.3-T, Malz & Schmidt BbR, Meißen) verwendeten Metalle besaßen Reinheit von min. 99.99 %.

Da die Frequenzsensitivität des Schwingquarzes zu den Außenseiten hin abnimmt, wurden die Arbeitselektroden zentrisch aufgedampft (Abb. 13).

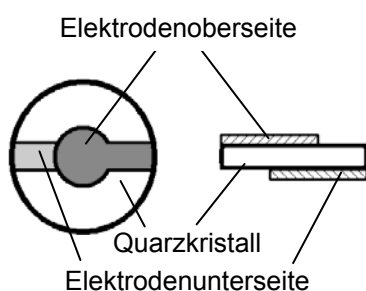
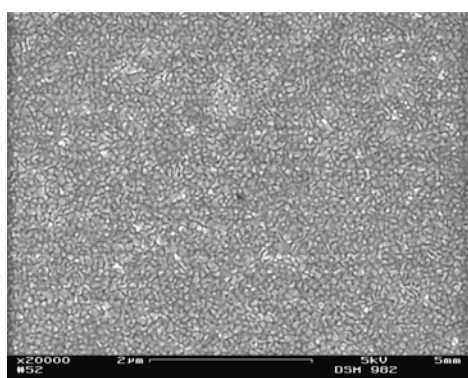
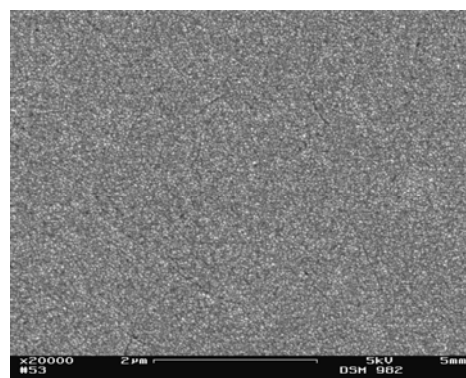


Abb. 13 Drauf- und Seitenansicht eines Schwingquarzes



Au-Oberfläche



Cu-Oberfläche

Abb. 14 REM-Aufnahmen (1 : 10000) aufgedampfter Elektroden auf polierten Quarzen

Der Schwingquarz, dessen lösungsmittelseitige aktive Oberfläche (\varnothing 5 mm) als Arbeitselektrode diente, wurde in einer Teflon-Meßzelle im Dreielektrodensystem angeordnet (Abb. 15).

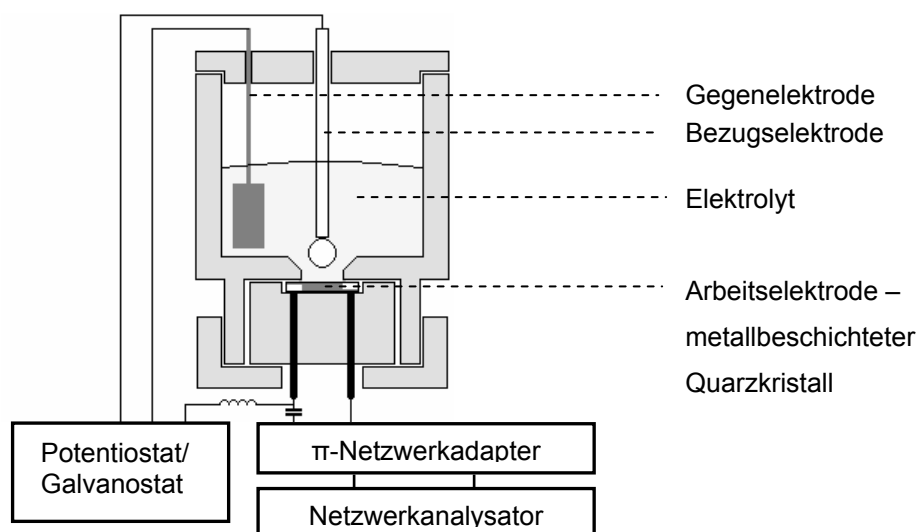


Abb. 15 Dreielektrodensystem bei Untersuchungen mit Quarzmikrowaage

Für die Untersuchungen mit der EQCM wurde die Netzwerkanalyse (passive Meßtechnik) genutzt, bei der ein Netzwerkanalysator (5 – 500 MHz, E5100A, Agilent Technologies, USA) im Reflexionsmodus und ein π -Netzwerkadapter (PIC-001, Advantest) verwendet wurden. Um eine störende Beeinflussung durch den gleichzeitig betriebenen Potentiostaten/Galvanostaten (Model 263A, EG&G PAR Oakridge, USA) und den Netzwerkanalysator zu verhindern, wurde ein DC-Entkoppler verwendet. Dieser enthielt einen Kondensator ($C = 1 \mu\text{F}$), der die Gleichspannung des Potentiostaten/Galvanostaten gegen den Netzwerkanalysator sperrte. Eine Induktivität ($L = 1 \text{ mH}$) verhinderte, daß die Hochfrequenzspannung des Netzwerkanalysators auf den Potentiostaten/Galvanostaten wirkte; der verwendete Widerstand betrug $R = 12 \Omega$.

Das Admittanzspektrum des Schwingquarzes in der Nähe seiner Resonanzfrequenz wurde über die Netzwerkanalyse zugänglich. Mit einem Steuer- und Meßprogramm von Bund [127] wurden die gemessenen Admittanzwerte iterativ an eine Lorentzfunktion angepaßt (Kap. 2.4.5.1) und dadurch Resonanzfrequenz und Halbwertsbreite des Quarzes erfaßt.

Bei allen elektrochemischen Untersuchungen mit der EQCM wurde eine gesättigte Kalomelektrode als Referenzelektrode eingesetzt, wobei diese direkt über dem Schwingquarz plziert wurde, um zum einen den Ohmschen Spannungsabfall in der Lösung zu minimieren und zum anderen als Spoiler zu fungieren, an dem Kompressionswellen diffus gestreut werden [128]. Da andernfalls störende Interferenzeffekte der Longitudinalwellen, die durch Reflexion an der Grenzfläche flüssig/gasförmig verursacht werden, auftreten [129]. Denn die mechanische Impedanz des Schwingquarzes wird sowohl durch Scher- als auch Kompressionswellen beeinflußt.

Galvanostatische Untersuchungen wurden in tensidfreiem und -haltigem SnMSA-Elektrolyten bei Stromdichten von -0.5 , -5.0 und -20.0 mA cm^{-2} und konstanter Ladungsdichte von $Q = -0.3 \text{ C cm}^{-2}$ im ruhenden Elektrolyten bei Raumtemperatur durchgeführt. Diese Abscheidungsbedingungen entsprechen, bei einer Stromausbeute von 100 %, einer Schichtdicke von $0.5 \text{ }\mu\text{m}$ Zinn. Als Anode diente eine Reinzinnelektrode.

Adsorptionsuntersuchungen fanden mit goldbeschichteten Quarzen in einer thermostatisierbaren Meßzelle, in der Pt als Gegenelektrode eingesetzt wurde, statt.

Rauhigkeitsinduzierte Effekte wurden neben der Elektrochemischen Quarzmikrowaage mit einem *lock-in* Verstärker (Modell SR 844 RF, Stanford Research Systems, Sunnyvale, CA, USA) und einem Ultraschallmikrofon (Typ Z4K, Agfa, Hürth) untersucht. Die Frequenzabhängigkeit des Mikrofons im Wäßrigen ist, wie die der Quarzmikrowaage, durch eine Resonanzkurve gekennzeichnet, bei der die Amplitude u.a. vom Abstand zum Schwingquarz beeinflusst wird.

Beim verwendeten Modellsystem (Abb. 16) handelte es sich um galvanostatische Kupferabscheidungen aus saurem Kupferelektrolyten mit $55 \text{ g l}^{-1} \text{ Cu(II)}$ (Cupracid Ultra, Atotech GmbH, Berlin) bei $i = -0.125$, -0.25 , -0.5 und -1 mA cm^{-2} und einer konstanten Ladungsdichte von $Q = -0.3 \text{ C cm}^{-2}$. Als Arbeitselektrode diente die elektrolytseitige Au-Oberfläche des Schwingquarzes, als Gegenelektrode ein Cu-Stab und als Referenzelektrode eine gesättigte Kalomelektrode. Alle Untersuchungen fanden im ruhenden Elektrolyten bei Raumtemperatur statt.

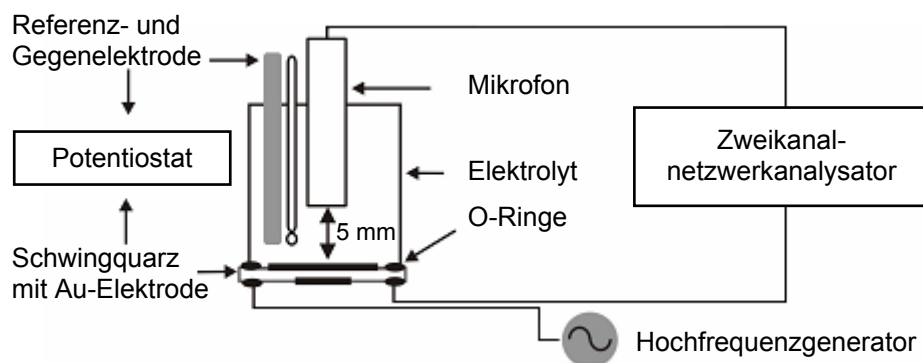


Abb. 16 Versuchsaufbau für Untersuchungen zur akustischen harmonischen Schwingung

3.3.3 Röntgendiffraktometrie

Durch Röntgendiffraktometrie (XRD) wurden galvanostatisch abgeschiedene Reinzinn- und Zinnsilberschichten (Kap. 3.3.2.3) charakterisiert.

Die Anfertigung der Diffraktogramme erfolgte unter Verwendung eines Pulverdiffraktometers D5000 der Firma SIEMENS, das mit $\text{Cu}_{[\text{K}\alpha 1/\text{K}\alpha 2]}$ -Strahlung ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) arbeitete. Die

Übersichtsaufnahmen wurden in einem 2Θ -Bereich von 20° bis 95° mit einer Schrittweite von $2\Theta = 0.02^\circ$ (Verweilzeit pro Schritt 1 s bei 30 RPM) durchgeführt.

Die Zuordnung der Reflexe erfolgte bei Reinzinnschichten unter Verwendung der Sn 04-0673, Cu 03-1005 und Cu_6Sn_5 02-0713 Referenzen, bei Zinnsilberschichten mit den genannten und den Ag_3Sn 44-1300 und Ag 04-0783 Referenzen aus der PDF-2 Datenbank des JCPDS – International Centre for Diffraction Data, PDF MaintEx Library, Version 5.0.86., Newtown Square, PA, USA, 1995, die unter Eva Applications 5.0.1.8., SOCABIM, Bruker Analytical X-Ray System, 1996–1999 verwendet werden konnte.

3.3.4 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die Aufnahme der Impedanzspektren erfolgte mit einem Zahner Impedanzsystem IM6 in einem Frequenzbereich von 100 kHz – 1 Hz. Die Messungen wurden in einem Dreielektrodensystem beim Ruhepotential durchgeführt. Dabei dienten Kupferbleche bzw. Zinnfolien ($A = 2.01 \text{ cm}^2$) als Arbeitselektrode, ein Platinnetz als Gegenelektrode und eine gesättigte Kalomelelektrode als Bezugslektrode (Abb. 17). Zeitabhängige Untersuchungen erfolgten in tensidfreien und -haltigen SnMSA-Elektrolyten (Kap. 3.1.1).

Die Daten wurden mit einer zum Meßplatz gehörigen Software (Zahner) angepaßt.

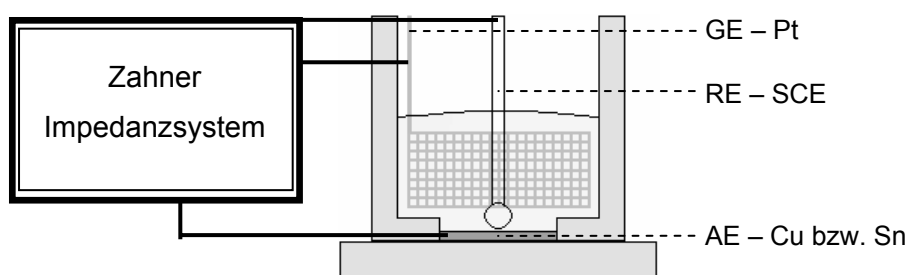


Abb. 17 Messaufbau der Elektrochemischen Impedanzspektroskopie

3.3.5 Rasterelektronenmikroskopie und Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Rasterelektronenmikroskopie (REM) wurde mit einem Zeiss DSM 982 Gemini Rasterelektronenmikroskop bei einer Beschleunigungsspannung von 5 kV betrieben.

Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) wurde mit dem genannten Gerät bei 10 kV, wenn nicht anders angegeben, durchgeführt, um Aussagen zur Elementarverteilung, Schlüsse zum Fremdatomeinbau, der Legierungszusammensetzung u.ä. zu gewinnen.

3.3.6 Tensiometrie

Zur Ermittlung der Oberflächenspannung (σ) und der kritischen Mizellbildungskonzentration (cmc) wurde ein Krüss Prozessor Tensiometer K12, Version 3.0, das bei $T = 24.8 \pm 0.1^\circ \text{C}$ arbeitete, eingesetzt.

4 Ergebnisteil und Diskussion

Die folgenden Erkenntnisse über Reinzinn- und Zinn-Silber-Abscheidungen aus methansulfonsauren Elektrolyten mit nichtionischen polyethoxylierten Tensiden sollen hilfreich und unterstützend bei der gesetzlich vorgeschriebenen Substitution von Blei in lötbaren Schichten sein.

Der Einfluß polyethoxylierter Tenside in methansulfonsauren Zinnelektrolyten auf die Elektrodenkinetik (Kap. 4.1.1), die Eigenschaften und Merkmale von galvanostatisch abgeschiedenen Reinzinnschichten (Kap. 4.1.3) und deren Stromausbeute (Kap. 4.1.2) sowie Aussagen zur Adsorption (Kap. 4.1.4) und zu charakteristischen Größen von Tensidlösungen (Kap. 4.2) stellten den Schwerpunkt der Untersuchungen dar.

Das binäre Zinn-Silber-Legierungssystem hat beim bleifreien Löten besonderes Interesse erlangt und steht ebenfalls im Fokus der Betrachtungen (Kap. 4.3).

4.1 Effekte polyethoxylierter Tenside in methansulfonsauren Zinnelektrolyten

In den folgenden Kapiteln werden Ergebnisse von Untersuchungen an inhibitorfreiem und mit nichtionischen polyethoxylierten Tensiden versehenem methansulfonsauren Reinzinn-elektrolyten dargelegt.

Zyklovoltammetrische Studien (Kap. 4.1.1), makroskopische (Kap. 4.1.1.1) und mikroskopische Merkmale (Kap. 4.1.1.2) von Zinnabscheidungen sowie deren Fremdatom-gehalte (Kap. 4.1.1.3) und Texturkoeffizienten (Kap. 4.1.3.3) werden vorgestellt und diskutiert.

Die Elektrochemische Quarzmikrowaage wurde verwendet, um den Einfluß verschiedener nichtionischer Inhibitoren auf unterschiedlichen Substraten, deren Konzentration und Molekülstruktur zu untersuchen (Kap. 4.1.3.2).

Aussagen zur Adsorption der verwendeten Tenside konnten durch Messungen mit der Elektrochemischen Quarzmikrowaage (Kap. 4.1.4.1) und Elektrochemischen Impedanzspektroskopie (Kap. 4.1.4.2) gewonnen werden.

4.1.1 Zykovoltammetrie in tensidfreiem und -haltigen Zinnelektrolyten

Die Zykovoltammetrie ist eine elektrochemische Methode, die den Einfluß von Zusätzen im Elektrolyten auf die Elektrodenkinetik veranschaulicht. Die Beeinflussung der Reinzinnabscheidung durch nichtionische polyethoxylierte Tenside wurde für verschiedene Tensidkonzentrationen, Elektrodenmaterialien und Vorschubgeschwindigkeiten bei konstanten hydrodynamischen Bedingungen untersucht (Kap. 3.3.1).

Strom-Spannungs-Kurven in Sn(II)-freier MSA-Lösung (Kap. 3.1.3), tensidfreiem SnMSA-Elektrolyten sowie Solderplate HS-M-Elektrolyten (Kap. 3.1.2) an Pt sind in Abb. 18 dargestellt. Bei Sn(II)-freier MSA setzte ab etwa $-0.35 V_{SCE}$ die Wasserstoffentwicklung ein. Das Zykovoltammogramm (CV) in SnMSA ohne Tensid veranschaulicht die bei relativ kleinen Überspannungen einsetzende Zinnabscheidung (ab $-0.45 V_{SCE}$). Im Gegensatz zu tensidhaltigen Elektrolyten wies die Stromdichte-Potential-Kurve im inhibitorfreien System keinen diffusionskontrollierten Bereich auf, was für gewöhnlich mit dendritischem Kristallwachstum einhergeht [88]. Die Auflösung von Sn zu Sn^{2+} setzte bei $-0.43 V_{SCE}$ ein. Potentiodynamische Untersuchungen von Solderplate HS-M zeigten sowohl eine starke Hemmung der Zinnabscheidung als auch der Wasserstoffentwicklung, die sich im Vergleich zum SnMSA- und Sn(II)-freiem MSA-Elektrolyten in deutlich geringeren kathodischen Stromdichten äußerte [101]. Die kathodische Verschiebung des Abscheidungspotentials wurde der Adsorption organischer Bestandteile zugeschrieben [86].

Wie im folgenden gezeigt, war die inhibierende Wirkung in tensidhaltigen Elektrolyten durch das kommerziell erhältliche Tensidgemisch, abgesehen von Platinsubstrat, stets am stärksten. Prinzipiell wird dies auf die Adsorption von organischen Molekülen an der Elektrodenoberfläche und somit die Blockierung von aktiven Stellen für die Elektrokristallisation zurückgeführt.

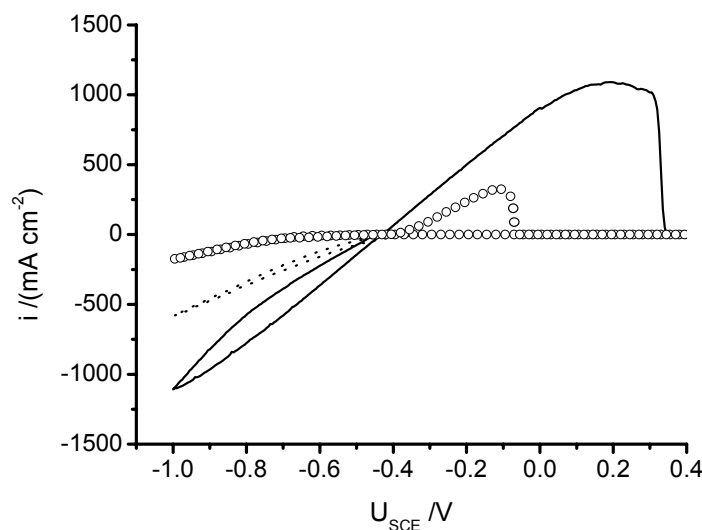


Abb. 18 CV in SnMSA-Elektrolyten (—), HS-M-Elektrolyten (ooo), MSA-Lösung (.....);
 $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, Arbeitselektrode – Platin (500 U min^{-1}), Gegenelektrode – Platin

Bei Zugabe oberflächenaktiver Substanzen (Kap. 3.2) war eine Hemmung der Abscheidung auf den verwendeten Ni- und Pt-Substraten zu beobachten, die für beide Substratmaterialien eine ähnliche Tendenz bzgl. des Grades der Hemmung durch das jeweilige Tensid als auch dessen Konzentrationsabhängigkeit aufwies.

Der Vergleich von kommerziell erhältlichen Solderplate HS-M-Zusatz- und -Starterlösung mit Pluronic RPE 3110 ergab, daß auf Nickelsubstrat die stärkste Blockierung der Kristallisations- und Wachstumszentren durch Pluronic RPE 3110 (Abb. 19), auf Platin durch das Tensidgemisch des Solderplate HS-M-Elektrolyten (Abb. 20) verursacht wurde.

In Abb. 19 ist der kathodische Bereich der Zinnabscheidung auf Ni für einige ausgewählte Tenside dargestellt. Der anodische Teil des Zyklovoltammogramms, der von der Auflösung des abgeschiedenen Zinns als auch des Nickelsubstrates geprägt war, wurde nicht wiedergegeben. Ähnlich den Untersuchungen mit Polyethylenglycol in SnMSA [101], kommt es bei Zusatz von Solderplate HS-M-Zusätzen und Pluronic RPE 3110 zu einer Abnahme der Wasserstoffentwicklung ab kathodischeren Potentialen als $-0.54 \text{ V}_{\text{SCE}}$. Die nunmehr resultierenden Stromdichten werden der diffusionskontrollierten Zinnabscheidung zugeschrieben. Bei Anwesenheit von Lugalvan BNO 12 und BNO 24, Lutensol FA 12 sowie den eingesetzten Nonylphenoethoxylaten wurde dagegen ab genanntem Potential an Nickelsubstrat eine Kombination von Sn^{2+} -Reduktion und H_2 -Entwicklung deutlich (Abb. 19).

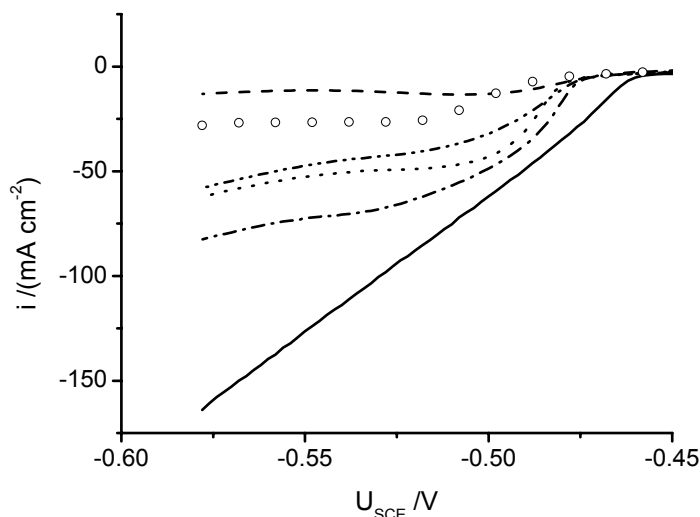


Abb. 19 kathodischer Ast bei potentiodynamischen Untersuchungen in SnMSA tensidfrei (—), 0.5 g l^{-1} RPE 3110 (---), 0.5 g l^{-1} BNO 12 (.....), 0.5 g l^{-1} BNO 24 (— · — · —), 0.5 g l^{-1} FA 12 (· — · — · —), HS-M-Elektrolyt (ooo); $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, Arbeitselektrode – Nickel (500 U min^{-1}), Gegenelektrode – Platin

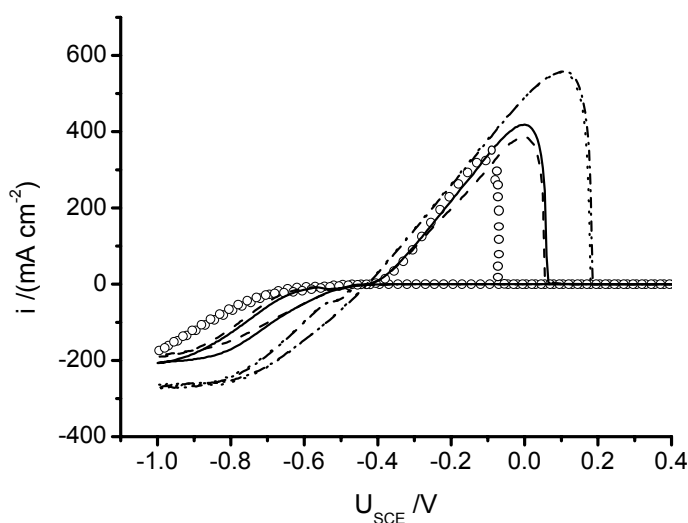


Abb. 20 SPK in SnMSA mit 0.5 g l^{-1} RPE 3110 (—), 5.0 g l^{-1} RPE 3110 (---), 0.5 g l^{-1} FA 12 (.....), 5.0 g l^{-1} FA 12 (— · — · —), HS-M-Elektrolyt (ooo); $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, Arbeitselektrode – Platin (500 U min^{-1}), Gegenelektrode – Platin

Von allen untersuchten nichtionischen polyethoxylierten Tensiden bewirkte der Zusatz von Pluronic RPE 3110 zum SnMSA-Elektrolyten die stärkste Inhibierung der Zinnabscheidung, die trotz Überschreiten der kritischen Mizellbildungskonzentration (Kap. 4.2, Tab. 8) einen Konzentrationseinfluß aufwies (Abb. 20), [130]. Trotz steigendem Gehalt des Oleylaminethoxylates Lutensol FA 12 wurde ein konstanter Grad der Inhibierung erhalten, der auf eine gleichbleibende Oberflächenkonzentration des Tensides hindeutet (Abb. 20). In

Übereinstimmung mit [85] wurde für einen steigenden Ethoxylierungsgrad eine abnehmende Hemmung der Zinnabscheidung beobachtet. Das Abscheidungs- und Auflösungsverhalten von Lutensol FA 12 lag zwischen dem von 0.5 und 1.5 g l⁻¹ BNO 12 bzw. 1.5 g l⁻¹ BNO 24 (Abb. 21).

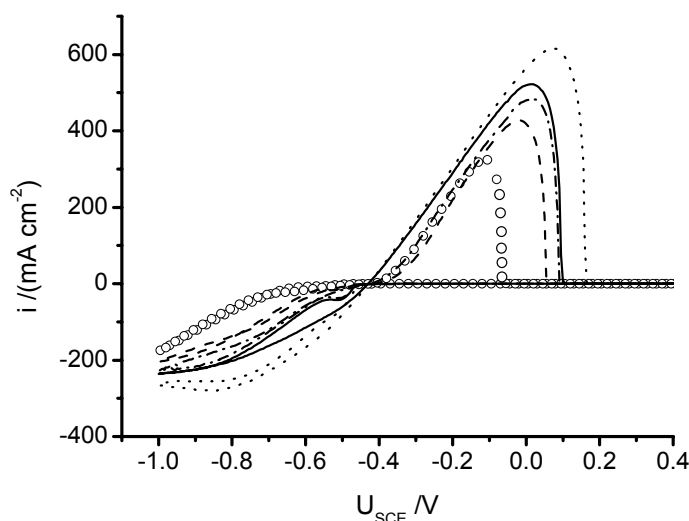


Abb. 21 SPK in SnMSA mit 0.5 g l⁻¹ BNO 12 (—), 5.0 g l⁻¹ BNO 12 (---), 0.5 g l⁻¹ BNO 24 (.....), 5.0 g l⁻¹ BNO 24 (— · — · —), HS-M-Elektrolyt (ooo); $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, Arbeitselektrode – Platin (500 U min⁻¹), Gegenelektrode – Platin

Die in Abb. 21 dargestellten Stromdichte-Potential-Kurven enthalten das Abscheidungs- und Auflösungsverhalten von Zinn in Gegenwart der Naphthalinethoxylate Lugalvan BNO 12 und BNO 24, die deutlich den Zusammenhang zwischen dem Ethoxylierungsgrad und dem Maß der Inhibierung wiedergeben; je länger die Ethylenoxiddkette, desto geringer die Inhibierung der Zinnabscheidung [86]. Dies entspricht einem Anstieg des HLB-Wertes (Kap. 4.2, Tab. 7) innerhalb der homologen Reihe der Naphthalin- (Lugalvan BNO) und Nonylphenoethoxylate (Lutensol AP), (Abb. 22). Mit steigender Konzentration von BNO 12 und BNO 24 im Elektrolyten nahm die Unterdrückung der Zinnabscheidung zu, der effektive Bedeckungsgrad stieg, das Maximum des Auflösungspeaks verschob sich in kathodische Richtung und die Halbwertsbreite nahm ab. Der Konzentrationseinfluß konnte beobachtet werden, da die verwendeten Konzentrationen unterhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration lagen (Kap. 4.2, Tab. 7).

Die Strom-Spannungs-Kurven für 0.5 g l⁻¹ Lugalvan BNO 12 und 5.0 g l⁻¹ Lugalvan BNO 24 (Abb. 21) waren nahezu koinzident, was für die Relevanz des Ethoxylierungsgrades als auch den bereits erwähnten Konzentrationseinfluß spricht. Aus prozeßtechnischer Sicht würde demnach dem Tensid mit der kürzeren Ethylenoxidgruppe die größere Bedeutung zukommen, da es einen vergleichsweise hohen Effekt bei relativ kleinen Konzentrationen hervorruft.

Analog zu den vorangegangenen Systemen besaß die Länge der Ethylenoxidkette bei den Nonylphenoethoxylaten Lutensol AP 10, AP 14 und AP 20 einen entscheidenden Einfluß auf die inhibierenden Eigenschaften (Abb. 22). Auch bei dieser Substanzklasse stieg die Überspannung mit abnehmender Länge der Ethylenoxidkette [86], also mit zunehmendem hydrophoben Anteil im Molekül. Dies korreliert mit Untersuchungen zur Oberflächenspannung, bei denen eine lange Ethylenoxidkette im Molekül eine vergleichsweise geringe Erniedrigung der Oberflächenspannung hervorrief (Kap. 4.2, Tab. 7). Da die verwendeten Konzentrationen oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration lagen (Kap. 4.2, Tab. 7), wurden keine Veränderungen der Peakstromdichten [89] beobachtet.

Die Hemmung der Elektrokristallisation durch Einsatz von Lutensol FA 12 [93], war der unter Verwendung von Lutensol AP 20 am nächsten.

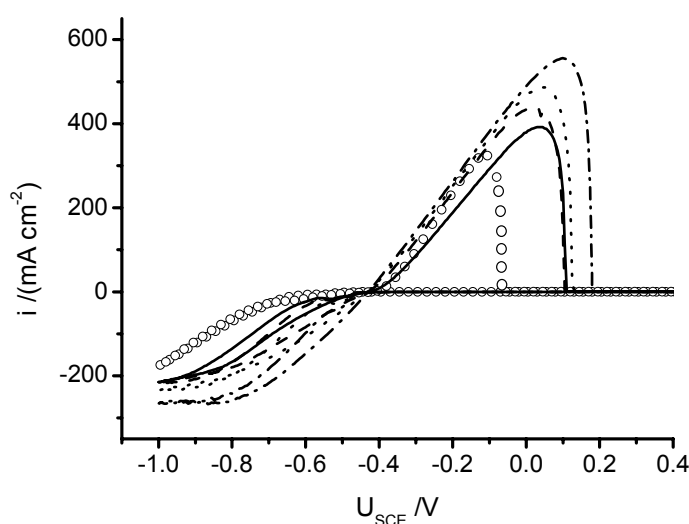


Abb. 22 SPK in SnMSA mit 0.5 g l^{-1} AP 10 (—), 0.5 g l^{-1} AP 14 (---), 0.5 g l^{-1} AP 20 (.....), 0.5 g l^{-1} FA 12 (-.-.-), HS-M-Elektrolyt (ooo); $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, Arbeitselektrode – Platin (500 U min^{-1}), Gegenelektrode – Platin

Aus grundlegenden Untersuchungen zur Kinetik der Zinnabscheidung aus Elektrolyten mit nichtionischen polyethoxylierten Additiven von Meibuhr *et al.* [91] wurde deutlich, daß die Adsorption der verwendeten Tenside nicht diffusionskontrolliert, sondern kinetisch kontrolliert abläuft; eine zunehmende Elektrolytbewegung rief daher keine Änderung der Polarisationskurven hervor.

Die relativ starke Inhibierung der Zinnabscheidung, die durch alle untersuchten nichtionischen ethoxylierten Tenside hervorgerufen wurde, sollte sich in kompakten, glatten und feinkörnigen Schichten ausdrücken, jedoch nicht zu einer Änderung des Zweielektronenschrittes für die Abscheidung führen [131].

Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß die Inhibierung der Reinzinnabscheidung durch die untersuchten nichtionischen polyethoxylierten Tenside auf Nickel wie folgt abnahm:

RPE 3110 > HS-M > AP 10 > AP 14 > AP 20 > FA 12 > BNO 12 > BNO 24.

Für Platinsubstrat existiert eine analoge Reihe:

HS-M > RPE 3110 > AP 10 > AP 14 > AP 20 > FA 12 > BNO 12 > BNO 24.

Daraus geht hervor, daß das reine Propylen-Ethylen-Oxid-Polymer effizienter ist als die untersuchten Nonylphenol- und Naphthalinethoxylate. Das entspricht dem HSAB-Konzept von Pearson (Kap. 2.4.4.3), das für das harte Molekül des Pluronic RPE 3110 (Abb. 23) eine stärkere Wechselwirkung mit der metallischen Oberfläche, die durch Verwendung hoher kathodischer Potentiale einen harten Charakter annimmt, vorhersagt.

Es zeigte sich außerdem, daß das Verhältnis von hydrophilem zu hydrophobem Anteil im Molekül eine wesentliche Rolle spielt; ein steigender Ethoxyierungsgrad bewirkt eine Abnahme der inhibierenden Eigenschaften [86]. Ferner verursachen bei Tensiden mit aromatischen Bestandteilen die eingesetzten Phenolderivate eine stärkere elektrochemische Hemmung als die Naphthalinabkömmlinge. Letztere wiesen unter den gegebenen experimentellen Bedingungen einen zunehmenden effektiven Bedeckungsgrad mit steigender Konzentration auf, wohingegen die übrigen nichtionischen polyethoxylierten Tenside bereits bei einer jeweiligen Konzentration von 0.5 g l^{-1} eine maximale Oberflächenkonzentration erreicht hatten.

Daß die Phenolderivate stärker mit der kathodisch belasteten Metalloberfläche wechselwirken als die Naphthalinderivate, entspricht dem HSAB-Modell nach Pearson (Kap. 2.4.4.3), da mit zunehmender Anzahl der π -Elektronen im kondensierten aromatischen System das Molekül weicher wird und dadurch der Kontakt mit dem Substrat weniger intensiv sein sollte (Abb. 23).

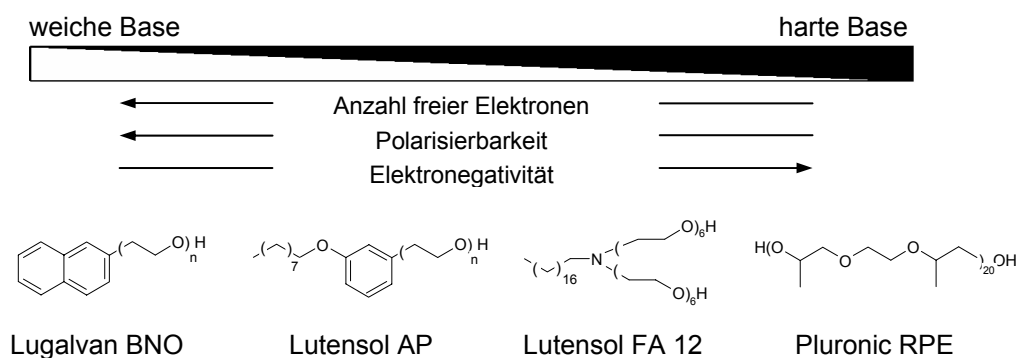


Abb. 23 Konzept der *Hard and Soft Acids and Bases* (HSAB) nach Pearson, angewendet auf die hydrophoben Grundstrukturen der eingesetzten organischen Inhibitoren

Das relativ harte stickstoffhaltige Lutensol FA 12 folgt dem Konzept von Pearson nicht, da es laut diesem ähnlich intensiv wie das Pluronic RPE 3110 wirken sollte (Abb. 23), laut der CV's

jedoch eine Mittelstellung zwischen den Phenol- und Naphthalinderivaten einnimmt. Es ist demzufolge ebenfalls wichtig, sterische Faktoren u.ä. zu betrachten. Dies verdeutlichen Untersuchungen, bei denen sich das sehr harte Ethylenoxidpolymer weniger günstig auf die Zinnabscheidung auswirkte als das etwas weichere Propylen-Ethylenoxidpolymer [88].

Die abnehmende Inhibierung bei steigendem Ethoxylierungsgrad kann mit dem HSAB-Konzept nicht erklärt werden, da der zunehmende Eintrag von elektronegativen Sauerstoff in das Molekül eine härtere Base ergeben sollte, wodurch eine intensivere Wechselwirkung mit dem Substrat möglich sein müßte. Neben sterischen Aspekten ist demnach die Affinität bestimmter Atome und Atomgruppen zum Substrat zu beachten.

4.1.2 Stromausbeuten aus Zyklovoltammetrie und Abscheidungen in der Hullzelle

Zinn gehört zu den Metallen mit hoher Wasserstoffüberspannung, weshalb auch in stark sauren Elektrolyten ein nahezu quantitativer Umsatz stattfindet [73g].

Wie bereits erwähnt, wurden die Zyklovoltammogramme (CV's) an Pt genutzt, um Aussagen zur Stromausbeute bei Anwesenheit der unterschiedlichen Tenside treffen zu können. Dabei wurde das Verhältnis der geflossenen Ladung bei der Abscheidung, die sich hauptsächlich aus dem Anteil der Zinnabscheidung und der Wasserstoffentwicklung zusammensetzt und der Ladung, die bei der elektrochemischen Zinnauflösung an der Pt-Elektrode entstand, berechnet (Anhang 6.1, Gl. (39)). Dabei ergab sich, daß bei allen eingesetzten Konzentrationen der verwendeten nichtionischen ethoxylierten Tenside Stromausbeuten $\eta_{CV} > 95 \%$ erreicht wurden (Abb. 24). Eine steigende Konzentration des jeweiligen Tensides verursachte bei der Bestimmung von η anhand von CV's keine bedeutende Änderung der Stromausbeute; die ermittelten Werte besaßen bei höheren Tensidgehalten etwas geringere Fehler (Anhang 6.1, Tab. 9). Im schwefelsauren Elektrolyten wurde unter dem im CV auftretenden anodischen Peak sowohl die Oxidation von metallischem Sn zu Sn(II) als auch von Sn(II) zu Sn(IV) beobachtet [131]. Wenn diese zwei Oxidationsprozesse unter den gegebenen Bedingungen im methansulfonsauren Elektrolyten stattfänden, würde dies zu scheinbar erhöhten Werten für die ermittelten Stromausbeuten führen. Die Tendenz der Stromausbeute von tensidfreien und -haltigen Elektrolyten sollte jedoch erhalten bleiben.

Aus zykvoltammetrischen Messungen ermittelte Stromausbeuten für Lutensol FA 12 sind in Übereinstimmung mit [85].

Bei den über Abscheidungen in der Hullzelle (HZ) ermittelten Stromausbeuten η_{HZ} verursachten dagegen steigende Tensidkonzentrationen im SnMSA-Elektrolyten stark abfallende Werte (Abb. 24). Die Genauigkeit der über Massedifferenzwägung ermittelten Werte lag bei etwa 95 % (Anhang 6.1, Tab. 9). Die Fehler bei der Stromausbeutebestimmung mit der HZ entstanden, da ein Ablösen von schlechthaftenden Niederschlägen (Dendriten, flitterige Abscheidungen) nicht vollständig ausgeschlossen

werden konnte. Außerdem sei darauf hingewiesen, daß es sich jeweils um mittlere Stromausbeuten handelt. Die Stromdichten auf dem HZ-Blech betrugen unter den vorliegenden Bedingungen zwischen -2.5 und -127 mA cm^{-2} . Wenn ein Tensid bei höheren Stromdichten sehr effizient ist, dann kommt dies in den angegebenen Zahlenwerten u.U. nicht zum Ausdruck, wenn kleine Abscheidungsstromdichten eine schlechte Stromausbeute bewirken. Dies, ebenso wie die hydrodynamischen Gegebenheiten, könnte die relativ geringe Stromausbeute bei Abscheidungen aus Solderplate HS-M-Elektrolyten erklären.

Eine Gegenüberstellung der Stromausbeuten, ermittelt aus dem Ladungsfluß bei zykl voltammetrischen Messungen (CV) und der Massedifferenz bei Abscheidungen in der Hullzelle (HZ), ist in Abb. 24 gegeben.

Die nach unterschiedlichen Methoden ermittelten Stromausbeuten zeigten für Tensidkonzentrationen von $c = 0.5 \text{ g l}^{-1}$, im Gegensatz zu $c = 5.0 \text{ g l}^{-1}$, eine analoge Tendenz. Innerhalb homologer Reihen wurde festgestellt, daß mit steigendem Ethoxylierungsgrad die Stromausbeute zunahm. Dieser Trend war für SnMSA-Elektrolyte mit BNO 12 bzw. BNO 24 stärker ausgeprägt als für SnMSA-Elektrolyte mit Lutensol AP 10, AP 14 und AP 20.

Zusammenfassend lassen sich die ermittelten Stromausbeuten für tensidhaltige SnMSA-Elektrolyte (c je 0.5 g l^{-1}) wie folgt ordnen:

η_{CV} : AP 20 > AP 14 > BNO 24 > FA 12 > AP 10 > HS-M > BNO 12 > RPE 3110,

η_{HZ} : BNO 24 > RPE 3110 > BNO 12 > FA 12 > AP 20 > AP 14 > AP 10 > HS-M.

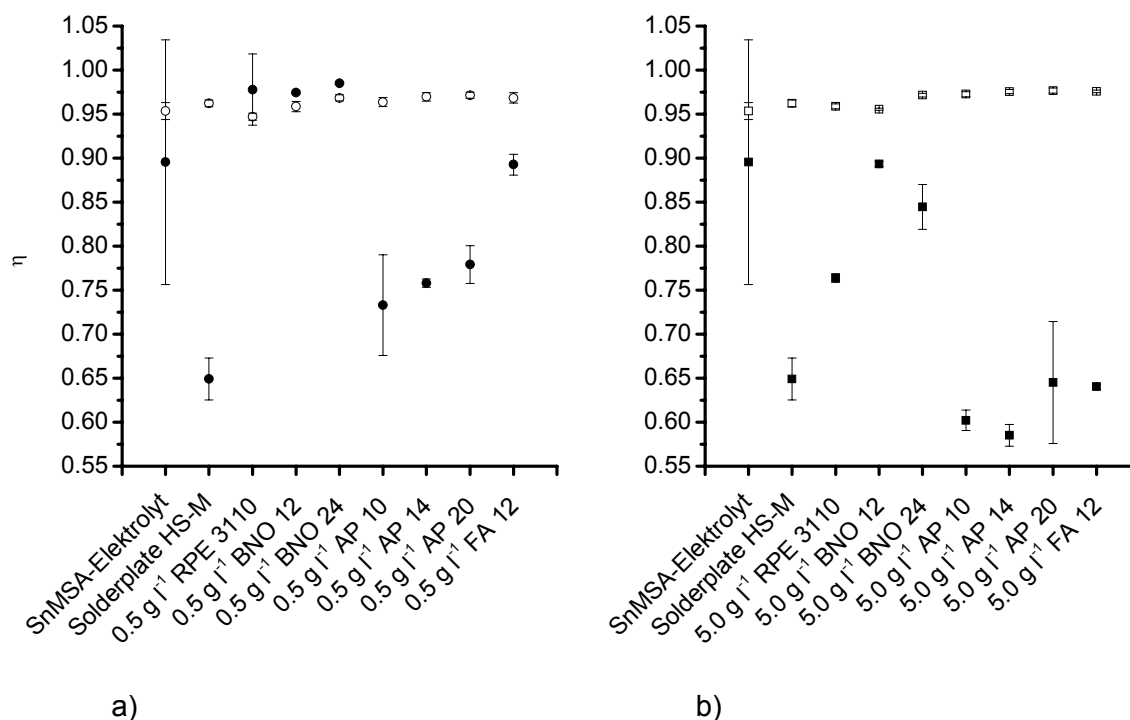


Abb. 24

Stromausbeuten η a) aus CV's (\circ), aus Abscheidungen in der HZ (\bullet) für je 0.5 g l^{-1} Tensidb) aus CV's (\square), aus Abscheidungen in der HZ (\blacksquare) für je 5.0 g l^{-1} Tensid

4.1.3 Charakterisierung galvanostatischer Reinzinnabscheidungen

4.1.3.1 Abscheidungen in der Hullzelle

Die in der Hullzelle (HZ) erhaltenen Schichten (Kap. 3.3.2.2) ließen Aussagen zum Verhalten der Tenside im SnMSA-Elektrolyten im Stromdichtebereich von etwa -2.5 bis -127 mA cm^{-2} zu.

Durch rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (REM) wurde neben der makroskopischen auch die mikroskopische Charakterisierung der galvanisch abgeschiedenen Schichten möglich.

4.1.1.1.1 Makroskopische Beurteilung

Galvanostatische Beschichtungen (Kap. 3.3.2.2) aus tensidfreiem SnMSA-Elektrolyten ergaben, übereinstimmend zu den Prognosen aus potentiodynamischen Untersuchungen (Kap. 4.1.1), unvollständig bedeckte, inhomogene Oberflächen mit grobkörnigen bzw. dendritischen, schlecht haftenden Abscheidungen im feldorientierten Isolationstyp (vgl. Kap. 4.1.3.2.1). Da Zinnabscheidungen aus zusatzfreien sauren Elektrolyten technisch unbrauchbar sind, wurden diese für keinen weiteren Vergleich herangezogen.

Als Basis für die makroskopische Beurteilung von Abscheidungen auf Hullzellblechen diente die Beschichtung aus Solderplate HS-M. Im gesamten Stromdichtebereich wurde aus diesem Elektrolyten ein relativ homogener feinkristalliner Niederschlag erhalten. In höheren und hohen Stromdichtebereichen (bis -50 mA cm^{-2}) war eine leichtgraue Abscheidung zu verzeichnen, die kaum Flitterbildung aufwies. In mittleren Stromdichtebereichen trat eine mattweiße, bei kleinen Stromdichten (ab -5 mA cm^{-2}) etwas silbrig schimmernde Beschichtung auf.

Zinnschichten aus tensidhaltigen Elektrolyten besaßen vor allem in hohen Stromdichtebereichen einander analoge graue und flitterige Abscheidungen. Die Bildung eines nur leicht anhaftenden flitterartigen Niederschlages in hohen Stromdichtebereichen nahm bzgl. der Ausdehnung auf dem Hullzellblech und der Größe der makroskopisch ersichtlichen Kristallite wie folgt zu: Pluronic RPE 3110 \approx Lutensol FA 12 < Lutensol AP 10 < Lutensol AP 14 < Lutensol AP 20 < Lugalvan BNO 12 < Lugalvan BNO 24. Mit steigender Konzentration an Lutensol AP 10, AP 14 und AP 20 sowie Lugalvan BNO 12 und BNO 24 im SnMSA-Elektrolyten nahm die Ausbildung dieser losen glänzenden Abscheidung zu niederen Stromdichtebereichen hin zu.

Im mittleren und niedrigen Stromdichtebereich (-5 bis -50 mA cm^{-2}) traten bei den meisten der verwendeten nichtionischen polyethoxylierten Tensiden recht homogene mattweiße bis silbrig glänzende Schichten auf. Ausnahmen bildeten dabei Pluronic RPE 3110 und Lutensol FA 12, durch die im genannten Stromdichtebereich leicht graue Schichten resultierten.

Bei Zusatz von Pluronic RPE 3110 wurden bei $c_{\text{RPE 3110}} = 0.5 \text{ g l}^{-1}$ im hohen Stromdichtebereich keine lose anhaftenden Kristalliten beobachtet; bei Stromdichten von $i = -35$ bis -65 mA cm^{-2} wurde eine leichtgraue Abscheidung sichtbar. Mit steigender Konzentration an Pluronic RPE 3110 wurde das makroskopische Erscheinungsbild homogener - weiße, leicht silbrig glänzende Abscheidung, die im mittleren Stromdichtebereich einen leicht grauen Schleier aufwies, kamen zum Vorschein. Daß Polypropylenglycole ausgezeichnete Additive für Reinzinnabscheidungen darstellen, obwohl diese Moleküle keine klar definierten hydrophoben und hydrophilen Teil besitzen, ist bekannt [90].

Beim Einsatz von Lutensol FA 12 traten kaum lose haftende Abscheidungen im hohen Stromdichtebereich auf, eine steigende Tensidkonzentration fördert diese Eigenschaft. Es zeigten sich allerdings auf dem gesamten Hullzellblech drei, mit steigender Stromdichte an Farbintensität zunehmende Grauzonen, die sich mit steigender Konzentration immer stärker in den Bereich niederer Stromdichten ausdehnten. Die hellgraue Abscheidung, die bei $c_{\text{FA 12}} = 0.5 \text{ g l}^{-1}$ bis -20 mA cm^{-2} auftrat, verschob sich bei $c_{\text{FA 12}} = 5.0 \text{ g l}^{-1}$ in einen Bereich von -80 bis -10 mA cm^{-2} . Der Stromdichtebereich darüber erschien dunkelgrau, der darunter mattweiß.

Bei Abscheidungen in Anwesenheit von 0.5 und 1.5 g l^{-1} Lugalvan BNO 24 wurde der Bereich kleinster Stromdichten (bis -2.5 mA cm^{-2}) nicht beschichtet, was auf eine geringe Streufähigkeit hinweist. Etwas weniger stark ausgeprägt war dieses Verhalten bei Einsatz von Lugalvan BNO 12.

4.1.1.1.2 Mikroskopische Beurteilung

Durch rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (je $1 : 400$) der auf den Hullzellblechen abgeschiedenen Schichten ließen sich weitere Charakteristika für die verwendeten Tenside ermitteln.

Die gewählten Abstände zur hcd-Kante (hcd *high current density*) von 1.5 , 4.8 und 8.1 cm entsprachen Stromdichten von etwa -100 , -40 bzw. -10 mA cm^{-2} . Der jeweilige Abstand zur unteren Blechkante betrug 2.5 cm .

Die makroskopisch grau erscheinenden Bereiche auf den Hullzellblechen hatten generell eine grobkristallinere Struktur als die matt-weißen Abscheidungen in kleinen Stromdichtebereichen. Prinzipiell waren die Abscheidungen bei kleinen Stromdichten (-10 mA cm^{-2}) homogener und feinkristalliner als bei höheren Stromdichten (-100 mA cm^{-2}).

Schichten, die in Solderplate HS-M-Elektrolyten erzeugt wurden, waren bei kleinen Stromdichten sehr feinkristallin und homogen (Korngröße $3 - 5 \mu\text{m}$). Im mittleren Stromdichte-

bereich war die Abscheidung mikroskopisch betrachtet, ebenfalls homogen, die Kristallite hatten Korngrößen bis ca. 10 μm und wiesen eine leicht furchenartige Anordnung auf, die auf die mechanische Oberflächenvorbehandlung des Substrates zurückgeführt wird. Bei hohen Stromdichten entstanden inhomogen geformte und unterschiedlich große Kristallite (Abb. 25a).

Bei Abscheidungen aus dem System SnMSA-Elektrolyt mit Pluronic RPE 3110 wurde deutlich, daß mit steigender Tensidkonzentration die Kristallite feinstrukturierter und flächenmäßig einheitlicher wurden. Besonders bei -10 und -100 mA cm^{-2} war dieses Verhalten ausgeprägt; die Kristallitformen näherten sich mit steigender Tensidkonzentration aneinander an. Lediglich im mittleren Stromdichtebereich, der makroskopisch leicht graue Schleier aufwies, herrschten grobkristallinere Strukturen vor, die mit zunehmender Tensidkonzentration im Elektrolyten feinkörniger wurden (Abb. 25b – c). Makroskopisch als auch mikroskopisch ergaben SnMSA-Elektrolyte mit Pluronic RPE 3110 die homogensten Schichten; was Untersuchungen mit Polyethylenglycol-Polypropylenglycol Blockcopolymer [88] bestätigen.

Bei Anwesenheit von Lutensol FA 12 im SnMSA-Elektrolyten nahm im hohen Stromdichtebereich mit steigender Konzentration die Kristallitgröße ab, die Strukturen wurden dabei jedoch inhomogener (Abb. 25d). Im mittleren und hohen Stromdichtebereich schien mit steigender Konzentration das isoliertere Wachstum der Zinnkristallite zuzunehmen. Erwähnenswert erscheint die Anordnung der Kristallite, die der makroskopischen Oberflächenstrukturierung (Vorbehandlung mit Reinigungsvlies) entsprach und bei den eingesetzten Konzentrationen im mittleren Stromdichtebereichen besonders stark ausgebildet war. Die hydrodynamischen Bedingungen in der Hullzelle verstärkten diesen Effekt vermutlich bei allen untersuchten tensidhaltigen Systemen. Von der Wirkung eines dem Lutensol FA 12 analogen Polyoxyethylenalkylamines wird in [93] berichtet.

Die bei der Elektrokristallisation gebildeten Zinnschichten aus SnMSA-Elektrolyten mit Lugalvan BNO 12 bzw. BNO 24 ähnelten einander bezüglich des konzentrations- und stromdichteabhängigen Erscheinungsbildes (Abb. 25e). In niederen Stromdichtebereichen war eine homogene Struktur zu erkennen, die sich mit der Konzentration nur geringfügig veränderte und ein leicht furchenartiges Aussehen annahm. Letzteres war relativ stark im mittleren Stromdichtebereich ausgebildet und sank etwas bei steigender Tensidkonzentration. Bei hohen Stromdichten traten z.T. recht stark ausgebildete und vergleichsweise lange Kristallite auf, die ein heterogenes mikroskopisches Aussehen verursachten und auf eine stofftransportkontrollierte Abscheidung zurückgeführt werden können.

Die elektrolytischen Beschichtungen in Anwesenheit der Nonylphenoethoxylate Lutensol AP 10, AP 14 und AP 20 besaßen keine signifikanten Unterschiede, weshalb stellvertretend für diese Systeme Abscheidungen aus SnMSA-Elektrolyten mit AP 10 dargestellt sind

(Abb. 25f). Dabei trat im kleinen Stromdichtebereich, unabhängig von der Konzentration des Tensides, eine homogene Schicht auf, in der einzelne Kristallite nicht erkennbar waren. Mit steigender Stromdichte und Konzentration von Lutensol AP traten jedoch die Kristallite, die sich parallel zueinander anordneten, stärker hervor. Im hohen Stromdichtebereich wurden auf einer relativ homogen bedeckten Oberfläche lange Kristallite sichtbar, deren Längsausdehnung mit steigender Konzentration an Tensid abnahm.

Vergleichend sind die oben beschriebenen mikroskopischen Eigenschaften von Reinzinnabscheidungen auf Hullzellblechen in Abb. 25a – f gegenübergestellt.

Reinzinnabscheidungen aus tensidfreiem SnMSA-Elektrolyten ergaben dendritisch dominierte, inhomogene und unvollständige Beschichtungen, die rasterelektronenmikroskopisch nicht erfaßt wurden (vgl. Kap. 4.1.3.2.1).

Abgesehen von Zinnschichten, erzeugt bei -100 mA cm^{-2} aus Elektrolyten mit Solderplate HS-M-Zusätzen, Lugalvan BNO 12 und BNO 24 sowie Lutensol AP 10, AP 14 und AP 20, lag die Korngröße, die aus den REM-Aufnahmen abgeschätzt wurde, bei $3 - 10 \text{ }\mu\text{m}$ und entsprach somit einem für Mattzinnabscheidungen üblichen Bereich, der für eine gute Resistenz gegenüber Whiskerwachstum bekannt ist. Da im Vergleich zu Glanzzinnbeschichtungen, deren Korngrenzen bei $0.5 - 0.8 \text{ }\mu\text{m}$ liegen, Mattzinnschichten eine relativ geringe Oberflächenenergie und weniger als zweidimensionale Diffusionswege wirkende Korngrenzen besitzen, weisen sie eine verringerte Neigung zur Whiskerbildung auf [25].

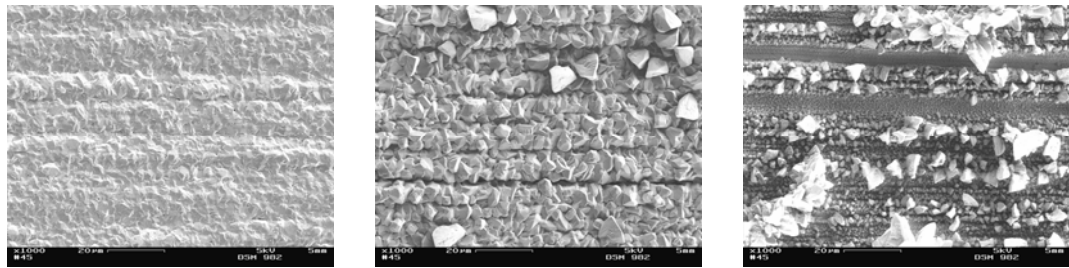
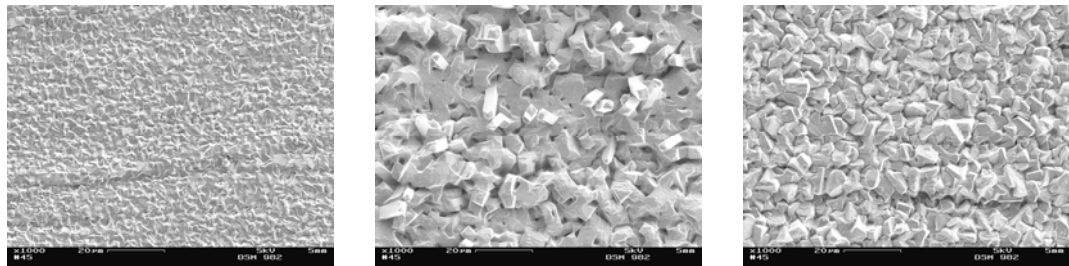
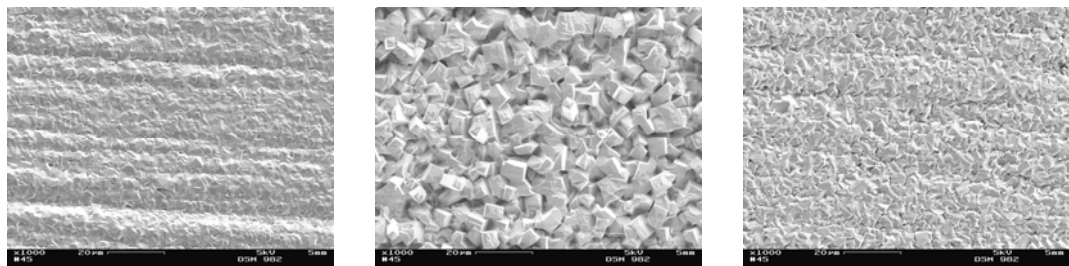
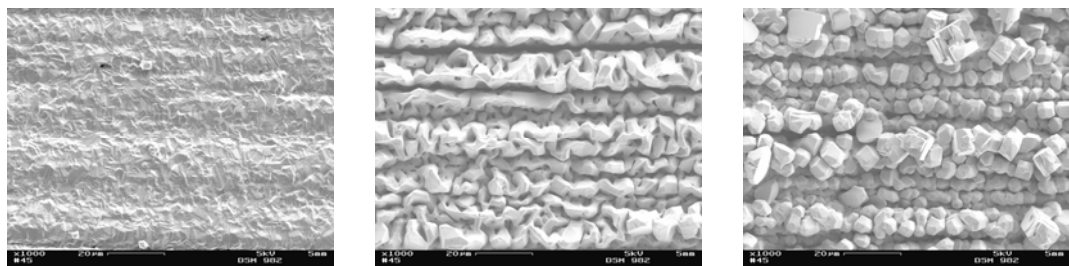
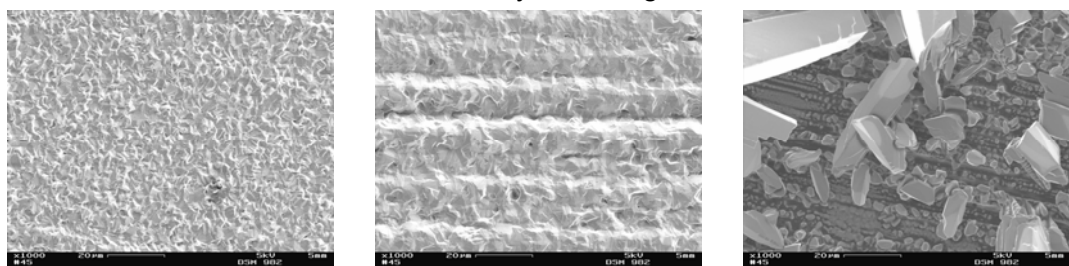
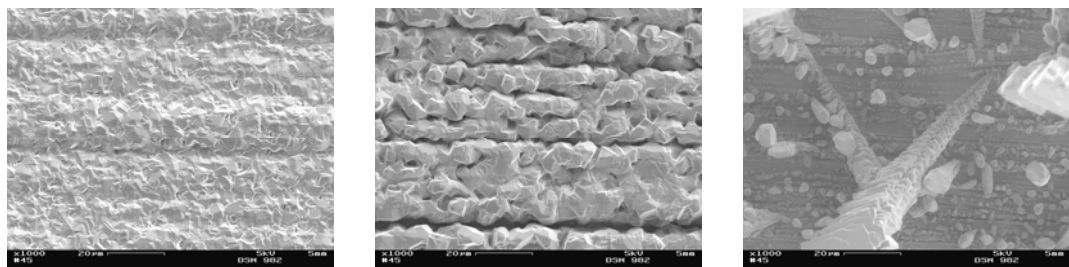


Abb. 25a Reinzinnschichten aus Solderplate HS-M-Elektrolyt

Abb. 25b Reinzinnschichten aus SnMSA-Elektrolyt mit 0.5 g l^{-1} Pluronic RPE 3110Abb. 25c Reinzinnschichten aus SnMSA-Elektrolyt mit 5.0 g l^{-1} Pluronic RPE 3110Abb. 25d Reinzinnschichten aus SnMSA-Elektrolyt mit 0.5 g l^{-1} Lutensol FA12Abb. 25e Reinzinnschichten aus SnMSA-Elektrolyt mit 0.5 g l^{-1} Lutensol AP 10Abb. 25f Reinzinnschichten aus SnMSA-Elektrolyt mit 0.5 g l^{-1} Lutensol AP 10Abb. 25 REM-Aufnahmen (1 : 400) von Zinnabscheidungen in der Hullzelle ($t = 240 \text{ s}$)
 $i = -10, -40 \text{ und } -100 \text{ mA cm}^{-2}$ (von links nach rechts)

4.1.1.1.3 Fremdatomeinbau

Die energiedispersive Röntgen-Spektroskopie (EDX (Kap. 3.3.5)) ermöglichte Hinweise zum Fremdatomeinbau in galvanisch abgeschiedene Zinnschichten. Im besonderen galt es, einen erhöhten Kohlen- und/oder Sauerstoffgehalt zu ermitteln, der durch Einbau von organischen Additiven bzw. dessen Zersetzungsprodukten hervorgerufen werden kann und im allgemeinen zu eingeschränkter Lötbarkeit und ungünstigem Reflow-Verhalten führt.

Untersucht wurden Abscheidungen bei Stromdichten von -100 , -40 und -10 mA cm^{-2} (vgl. Kap. 4.1.1.1.2).

Ein durch EDX-Analyse nachgewiesener leicht erhöhter Einbau von Kohlen- bzw. Sauerstoff trat nur bei Zinnschichten aus Elektrolyten mit Lugalvan BNO 12 bzw. BNO 24 auf. Vor allen bei größeren Stromdichten wurde Kohlenstoff detektiert (Tab. 4). Dieser erhöhte Gehalt an C und O könnte aber auch durch oberflächlich anhaftendes Tensid erzeugt worden sein, das durch unzureichendes Spülen nach dem galvanostatischen Prozeß an der Oberfläche verblieb.

Ein gewisser Nachweis von C und O läßt sich bei jeder Probe durch ubiquitäre Verunreinigungen von CO_2 erklären. Der Sauerstoffeinbau in galvanisch erzeugten Zinnschichten wurde seltener detektiert als ein Kohlenstoffeinbau.

Der durch den HL-Detektor nachgewiesene Kupfergehalt in einigen Proben wurde auf den Einfluß des Substrates zurückgeführt.

Tab. 4 EDX-Bestimmung von Kohlenstoff und Sauerstoff in Reinzinnabscheidungen

System	$i / (\text{mA cm}^{-2})$	Element in Masseprozent	
0.5 g l^{-1} Lutensol BNO 12	-10	C:	5.2
0.5 g l^{-1} Lutensol BNO 24	-100	C:	9.4
1.5 g l^{-1} Lutensol BNO 24	-40	C:	2.9
1.5 g l^{-1} Lutensol BNO 24	-100	C:	2.4
5.0 g l^{-1} Lutensol BNO 24	-40	C:	2.6
5.0 g l^{-1} Lutensol BNO 24	-100	C:	19.5
		O:	9.3
		O:	3

4.1.3.2 Zinnabscheidungen auf der Elektrochemischen Quarzmikrowaage

Die durch zyklische Voltammetrie (Kap. 4.1.1) und Abscheidungen in der Hullzelle (Kap. 4.1.3) gewonnenen Erkenntnisse über Reinzinnabscheidungen aus methansulfonsauren Zinnelektrolyten sollten durch Untersuchungen mit der Elektrochemischen Quarzmikrowaage bei variierenden Tensidkonzentrationen und Substraten weiter quantifiziert werden.

Dabei galt ein besonderes Interesse dem SnMSA-Elektrolyten mit Pluronic RPE 3110, da die homogenen makroskopischen und mikroskopischen Eigenschaften bei Abscheidungen mit diesem nichtionischen polyethoxylierten Tensid besonders hervortraten und eine ähnlich starke Inhibierung der Zinnabscheidung wie bei den Solderplate HS-M-Zusätzen eintrat.

Eine eingehendere Betrachtung der Phenolderivate Lutensol AP 10, AP 14 und AP 20 fand nicht statt, da diese Tenside aus Gesichtspunkten des Umweltschutzes (Abwasserbehandlung) weniger interessant für die praktische Anwendung sind als die Naphthalinderivate. Der variierende Ethoxyierungsgrad bei Lugalvan BNO 12 und BNO 24 stellte einen weiteren Untersuchungsschwerpunkt dar.

Es soll vorab darauf hingewiesen sein, daß alle bei $i = -20.0$ und -5.0 mA cm^{-2} erzeugten Zinnschichten makroskopisch einheitlich weiß erschienen. Außerdem wurden ebenfalls für Abscheidungen aus Elektrolyten mit Solderplate HS-M-Zusätzen und Pluronic RPE 3110 bei -0.5 mA cm^{-2} homogene mattweiße Schichten erhalten.

Die in den folgenden Diagrammen angegebenen Massen entsprechen dem linearen Zusammenhang zwischen einer durch Massebelegung verursachten Frequenzänderung nach Sauerbrey (Kap. 2.4.5.1, Gl. (16)).

4.1.3.2.1 Tensidfreier, Solderplate HS-M und Pluronic RPE 3110-haltiger Elektrolyt

Galvanostatische Untersuchungen von Reinzinnabscheidungen aus tensidfreiem SnMSA-Elektrolyten ergaben bei einer Abscheidungsstromdichte von $i = -0.5 \text{ mA cm}^{-2}$ Oberflächenrauigkeiten, die bereits bei einer Sauerbrey Masse von $50 \mu\text{g cm}^{-2}$ zu einer Dämpfungsänderung von $\Delta w = 50 \text{ kHz}$ führten (Abb. 26). Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen verdeutlichten, daß unter diesen Bedingungen Einzelkristallwachstum vorherrschte, bei dem die Kristallite bis zu $10 \mu\text{m}$ groß waren. Solch grobkörnig erzeugtes Zinn entspricht den Abscheidungen aus tensidfreiem schwefelsauren Elektrolyten [93]. Auf den verwendeten Au- und Cu-Substraten wurde mit steigender Stromdichte eine leichte Abnahme der Oberflächenrauigkeiten detektiert [76, 79]. Die Dämpfungsänderung Δw betrug jedoch bis zu 35 kHz (Abb. 26), was gleichbedeutend mit starken Schichtunebenheiten ist.

Die leichte Abnahme der Dämpfung Δw auf Au bei steigender Stromdichte wurde der zunehmenden Zahl von Keimbildungszentren zugeschrieben; je dichter die Kristallite sind, um so kleiner ist deren Größe, da die Diffusionszonen der benachbarten Wachstumszentren einander überlagern [132].

Daß aus inhibitorfreiem Elektrolyten auf Cu als Untergrundmaterial und Stromdichten von $i = -20.0$ und -5.0 mA cm^{-2} die Bildung von Dendriten stattfand, wurde aus REM-Aufnahmen (Abb. 27) ersichtlich. Die um etwa 10 kHz größeren Dämpfungsänderungen bei Messungen

mit der EQCM (Abb. 26) könnten als Hinweis auf die wechselnde Schichtmorphologie verstanden werden, da die filigranen dendritischen Strukturen durchaus eine höhere Energie dissipieren könnten als grobkristalline Gefüge.

Die bei Abscheidungen aus inhibitorfreiem Zinnelektrolyten erhaltenen großkörnigen Strukturen bzw. Dendriten führen dazu, daß die Ankopplung der Scherbewegung an das flüssige Medium nicht mehr laminar sondern turbulent erfolgt; die in Wirbeln zusätzlich dissipierte Energie erscheint als Dämpfungszunahme.

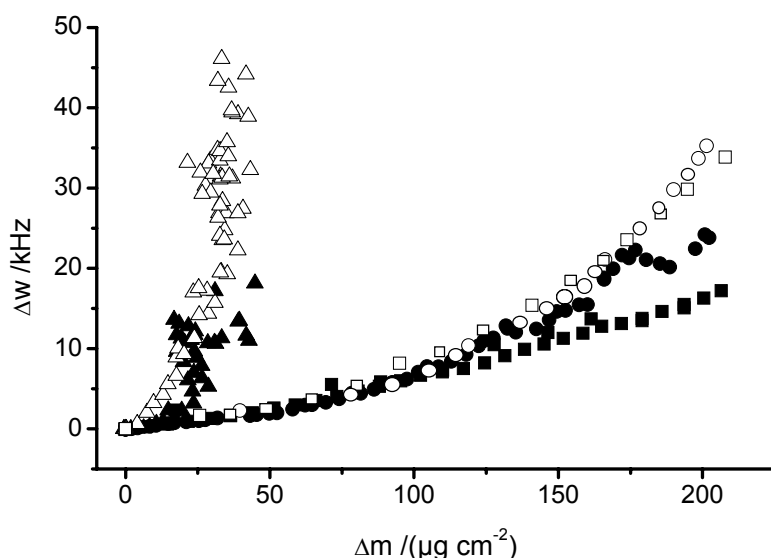


Abb. 26 Masse- (Δm) und Dämpfungsänderungen (Δw) in tensidfreier SnMSA;
 $Q = -0.3 \text{ C cm}^{-2}$ (außer $i = -0.5 \text{ mA cm}^{-2}$ auf Au-Substrat mit $Q = -0.09 \text{ C cm}^{-2}$)
 Au-Substrat: -0.5 mA cm^{-2} ($\blacktriangle\blacktriangle\blacktriangle$), -5.0 mA cm^{-2} ($\bullet\bullet\bullet$), -20.0 mA cm^{-2} ($\blacksquare\blacksquare\blacksquare$),
 Cu-Substrat: -0.5 mA cm^{-2} ($\triangle\triangle\triangle$), -5.0 mA cm^{-2} ($\circ\circ\circ$), -20.0 mA cm^{-2} ($\square\square\square$)

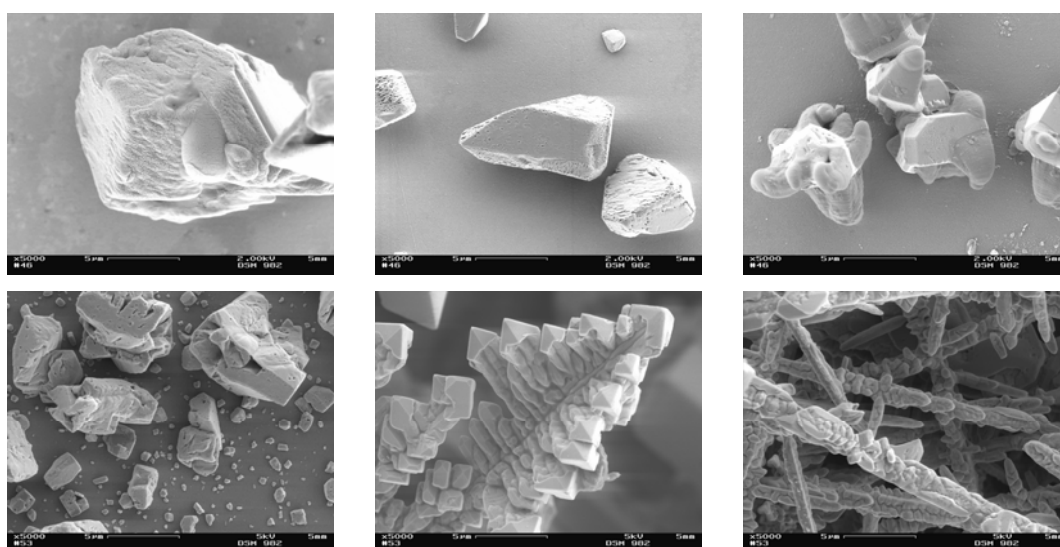


Abb. 27 Zinnschichten (1 : 2000) aus tensidfreier SnMSA auf Au (oben) und Cu (unten);
 $i = -0.5, -5.0, -20.0 \text{ mA cm}^{-2}$ (von links nach rechts), $Q = -0.3 \text{ C cm}^{-2}$

Bei galvanostatischen Untersuchungen in Solderplate HS-M-Elektrolyten auf Au- und Cu-Substrat wurde aus den Dämpfungsverläufen (Abb. 28) ersichtlich, daß es sowohl bei Verwendung von Cu als auch bei steigender Abscheidungsstromdichte zu einer Abnahme der Oberflächenrauigkeiten kommen sollte. Dies wurde durch REM-Aufnahmen bestätigt (Abb. 29); die Oberflächenmorphologie wurde von fünf- bzw. sechseckigen Strukturen mit einer Korngröße von etwa $0.5 - 2 \mu\text{m}$ dominiert.

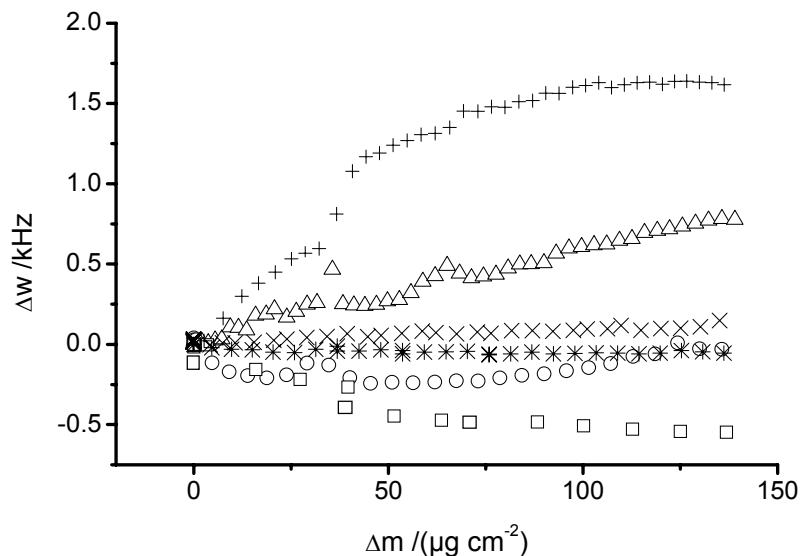


Abb. 28 Masse- (Δm) und Dämpfungsänderung (Δw) bei Abscheidungen ($Q = -0.3 \text{ C cm}^{-2}$) aus Solderplate HS-M-Elektrolyten

Au-Substrat: -0.5 mA cm^{-2} (++++), -5.0 mA cm^{-2} (□□□), -20.0 mA cm^{-2} (□□□),
Cu-Substrat: -0.5 mA cm^{-2} (ΔΔΔ), -5.0 mA cm^{-2} (○○○), -20.0 mA cm^{-2} (□□□)

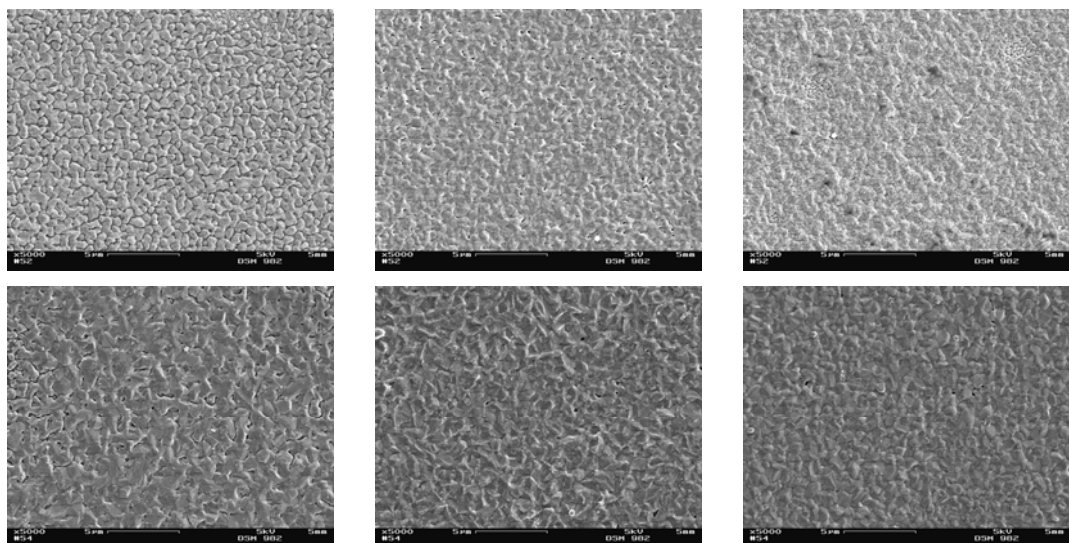


Abb. 29 Zinnschichten (1 : 2000) aus Solderplate HS-M auf Au (oben) und Cu (unten);
 $i = -0.5, -5.0$ und -20.0 mA cm^{-2} (von links nach rechts), $Q = -0.3 \text{ C cm}^{-2}$

Die in SnMSA-Elektrolyten mit 0.5 und 1.5 g l⁻¹ Pluronic RPE 3110 bei verschiedenen Abscheidungsstromdichten beobachteten Dämpfungsänderungen Δw (Abb. 30) zeigten keinen signifikanten Einfluß der Tensidkonzentration. Eine Gegenüberstellung mit REM-Aufnahmen (Abb. 31) bekräftigte dies für $i = -5.0$ und -20.0 mA cm^{-2} . Ebenso wie bei Abscheidungen aus Solderplate HS-M wurden leichte Defekte (Porendurchmesser ca. 0.2 μm) bei Stromdichten von $i = -5.0 \text{ mA cm}^{-2}$ beobachtet, die bei $i = -20.0 \text{ mA cm}^{-2}$ nicht mehr auftraten. Die mikroskopischen Aufnahmen repräsentativer Bereiche (Abb. 31) bei $i = -0.5 \text{ mA cm}^{-2}$ zeigten, daß es mit steigender Konzentration an Pluronic RPE 3110 im Elektrolyten zu einer homogenen und dichteren, jedoch keiner vollständigen Bedeckung des Goldsubstrates durch Zinn kam. Wie bereits erwähnt, wurde dies aus dem Dämpfungsverhalten während der Abscheidung nicht unmittelbar ersichtlich (vgl. Abb. 30). Da es sich bei den aus EQCM-Messungen erhältlichen Dämpfungsänderungen um oberflächen-gemittelte Werte handelt, läßt sich vermuten, daß unter den genannten Versuchsbedingungen auch weniger homogene Bereiche erzeugt wurden, die den Dämpfungsverlauf mitbestimmten.

Es wiederholte sich bei Abscheidungen aus Elektrolyten mit Pluronic RPE 3110 (Abb. 30) die bei Beschichtungen aus Solderplate HS-M-Elektrolyten (Abb. 28) aufgetretene einebnende Wirkung durch einen steigenden Abscheidungsstrom.

Abscheidungen aus Pluronic RPE 3110-haltigen Elektrolyten wiesen bei -0.5 mA cm^{-2} gegenüber denen aus Solderplate HS-M-Elektrolyten geringere Dämpfungsänderungen auf (vgl. Abb. 28 und Abb. 30). Danach sollten die Schichten aus Polyethylenpropylenoxid-haltigen Elektrolyten weniger Oberflächenunebenheiten aufweisen, was durch raster-elektronenmikroskopische Aufnahmen jedoch nicht bestätigt werden konnte (vgl. Abb. 31 mit Abb. 29).

Daß die erhaltenen Reinzinnschichten aus Elektrolyten mit HS-M-Zusätzen bzw. Pluronic RPE 3110 grundsätzlich eine wesentlich bessere Oberflächenqualität aufwiesen als Abscheidungen aus tensidfreiem SnMSA-Elektrolyten (Abb. 27), wurde an den Dämpfungsänderungen $\Delta w < 1 \text{ kHz}$ (Abb. 28, Abb. 30) deutlich.

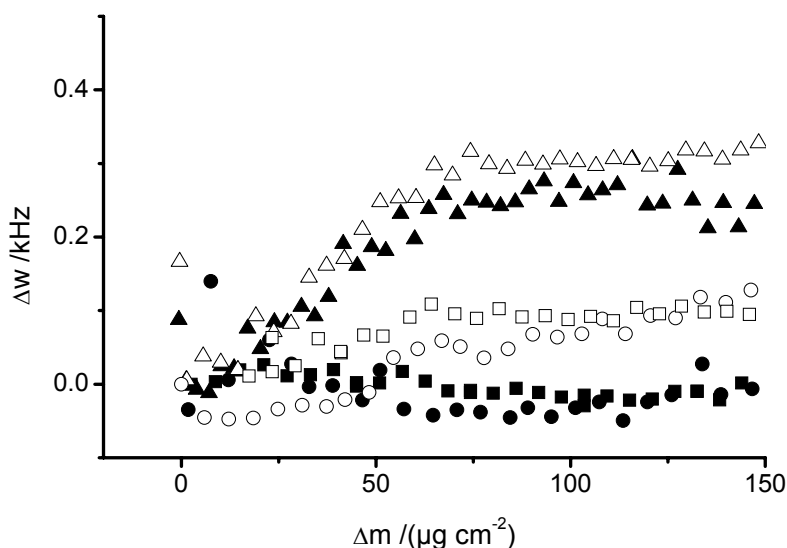


Abb. 30 Masse- (Δm) und Dämpfungsänderung (Δw) bei Abscheidung aus SnMSA-Elektrolyten mit Pluronic RPE 3110 auf Au-Substrat; $Q = -0.3 \text{ C cm}^{-2}$, 0.5 g l^{-1} RPE 3110: -0.5 mA cm^{-2} ($\blacktriangle\blacktriangle\blacktriangle$), -5.0 mA cm^{-2} ($\bullet\bullet\bullet$), -20.0 mA cm^{-2} ($\blacksquare\blacksquare\blacksquare$), 1.5 g l^{-1} RPE 3110: -0.5 mA cm^{-2} ($\triangle\triangle\triangle$), -5.0 mA cm^{-2} ($\circ\circ\circ$), -20.0 mA cm^{-2} ($\square\square\square$)

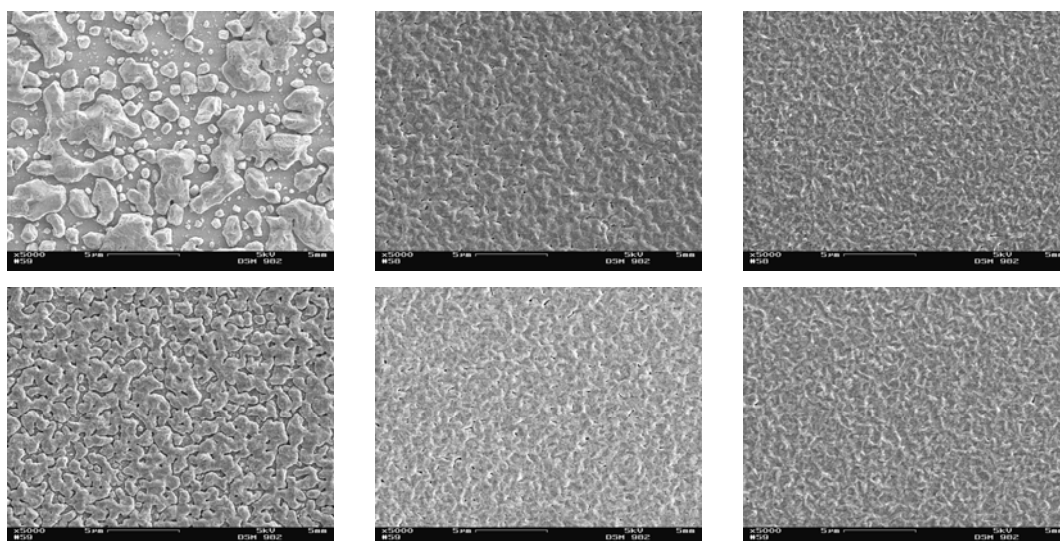


Abb. 31 Reinzinnabscheidungen (1 : 2000) aus SnMSA-Elektrolyten mit 0.5 g l^{-1} (oben) und 1.5 g l^{-1} Pluronic RPE 3110 (unten) auf Au-Substrat; $i = -0.5$, -5.0 und -20.0 mA cm^{-2} (von links nach rechts), $Q = -0.3 \text{ C cm}^{-2}$

Bei SnMSA-Elektrolyten mit 0.5 und 1.5 g l^{-1} Pluronic RPE 3110 wurde unter galvanostatischen Bedingungen bei verschiedenen Stromdichten auf Cu ein zum Au-Substrat analoges Dämpfungsverhalten erfaßt (Abb. 30), dessen wesentliches Merkmal die einebnende Wirkung bei steigender Stromdichte war. Lediglich andeutungsweise trat bei den Dämpfungssignalen der EQCM ein Konzentrationseinfluß auf, was auf die oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration liegenden Tensidgehalte zurückgeführt wird (Kap. 4.3,

Tab. 7). In den REM-Aufnahmen charakteristischer Bereiche der Oberfläche zeigte sich bei steigender Tensidkonzentration eine zunehmende Homogenität und Feinkristallinität der Überzüge (Abb. 31), ebenso wie sie bei HS-M-Elektrolyten auf Au-Substrat (Abb. 29) beobachtet wurde.

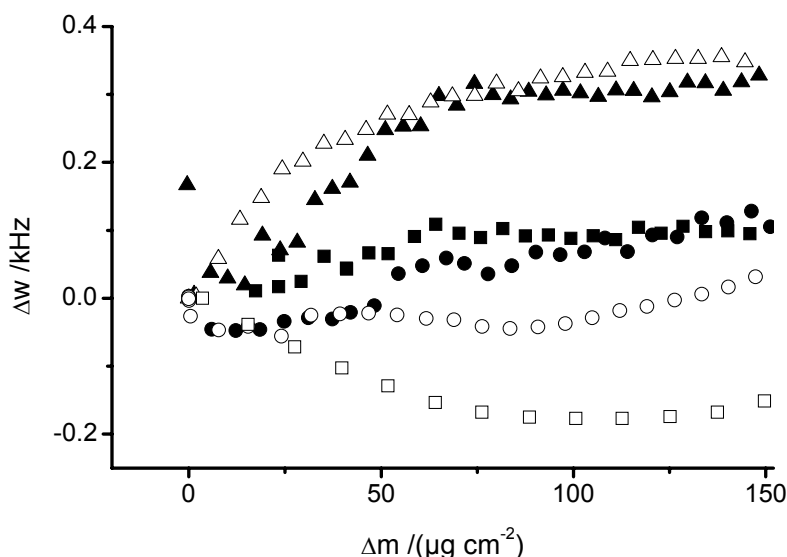


Abb. 32 Masse- (Δm) und Dämpfungsänderung (Δw) bei Beschichtung aus SnMSA mit je 1.5 g l^{-1} Pluronic RPE 3110 auf unterschiedlichen Substraten; $Q = -0.3 \text{ C cm}^{-2}$, Au-Substrat: -0.5 mA cm^{-2} ($\blacktriangle\blacktriangle\blacktriangle$), -5.0 mA cm^{-2} ($\bullet\bullet\bullet$), -20.0 mA cm^{-2} ($\blacksquare\blacksquare\blacksquare$), Cu-Substrat: -0.5 mA cm^{-2} ($\triangle\triangle\triangle$), -5.0 mA cm^{-2} ($\circ\circ\circ$), -20.0 mA cm^{-2} ($\square\square\square$)

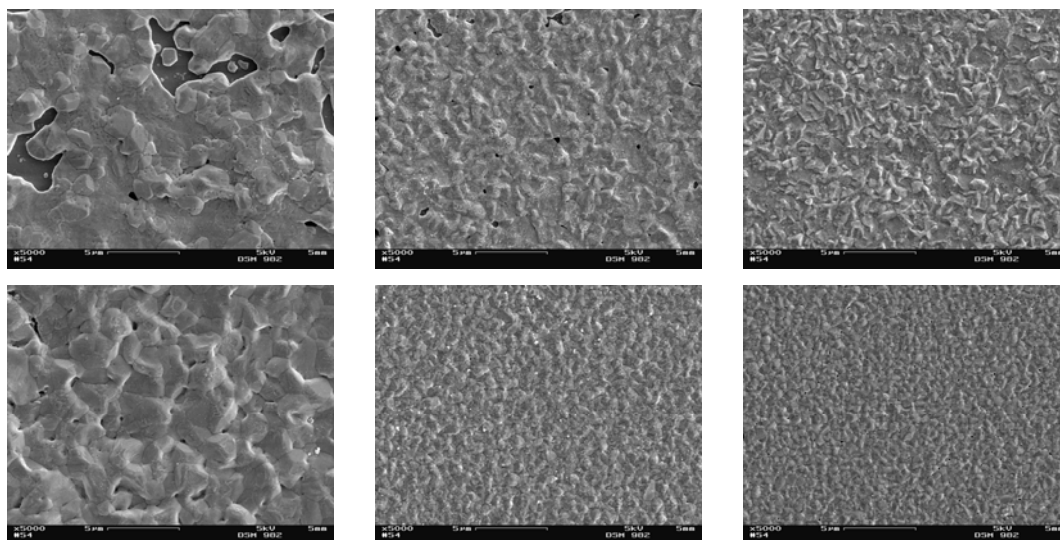


Abb. 33 Reinzinnabscheidungen ($1 : 2000$) aus SnMSA-Elektrolyten mit 0.5 g l^{-1} (oben) und 1.5 g l^{-1} Pluronic RPE 3110 (unten) auf Cu-Substrat; $i = -0.5, -5.0$ und -20.0 mA cm^{-2} (von links nach rechts), $Q = -0.3 \text{ C cm}^{-2}$

Bei steigender Konzentration von Pluronic RPE 3110 im SnMSA-Elektrolyten konnte bei allen verwendeten Stromdichten auf Cu eine Kornverfeinerung und bei -5.0 und

-20.0 mA cm⁻² eine defektfreie Abscheidung verzeichnet werden (Abb. 33), was die Untersuchungen auf Hullzellblechen (Kap. 4.1.1.1.2) bestätigt.

Abscheidungen aus SnMSA-Elektrolyten mit Solderplate HS-M-Zusätzen und Pluronic RPE 3110 bei $i = -20.0 \text{ mA cm}^{-2}$ waren prinzipiell recht feinkörnig – weder Oberflächenrauigkeiten noch ein durch innere Reibung der Korngrenzen hervorgerufener, energieverbrauchender Effekt (Kap. 2.4.5.1), [118], die zu einer Erhöhung der Dämpfung geführt hätten, wurden beobachtet.

Elektrolytisch aufgebrachte Schichten bei $i = -5.0 \text{ mA cm}^{-2}$ besaßen im Vergleich zu Abscheidungen bei höherer Stromdichte etwas gröbere Strukturen, die neben einem relativ geringen rauigkeitsbedingten zu einem viskoelastischen Anteil der Dämpfungsänderung geführt haben könnten. Der Effekt der inneren Reibung sollte sowohl durch die Größe der Korngrenzen (Kap. 2.4.5.1), [118], den Gittertyp, die spezifischen Gitterkonstanten und die Dichte des abgeschiedenen Metalls beeinflusst werden.

Da nicht zusammenhängende Zinnschichten bei $i = -0.5 \text{ mA cm}^{-2}$ entstanden, wird der auf inneren Reibungen beruhende Term der komplexen Frequenzverschiebung (Kap. 2.4.5.1) vernachlässigbar; die Dämpfungsänderungen werden vollständig auf die auftretenden Rauigkeiten zurückgeführt.

Der Einfluß des Substrates auf die Eigenschaft der galvanischen Beschichtung wurde aus dem Vergleich des Dämpfungsverhaltens bei Abscheidungen aus SnMSA mit 1.5 g l^{-1} Pluronic RPE 3110 auf Au und Cu (Abb. 32) deutlich. Insbesondere bei -5 und -20 mA cm⁻² zeigte sich an den geringeren Dämpfungsänderungen, daß auf Cu feinkristallinere Schichten abgeschieden wurden als auf Au. Dies bestätigten die in den REM-Bilder Abb. 31 und Abb. 33 dargestellten Oberflächenmorphologien. Grundsätzlich gilt, daß bei einer Stromdichte von -0.5 mA cm⁻², abgesehen vom Solderplate HS-M-Elektrolyten, nur aus SnMSA mit 1.5 g l^{-1} Pluronic RPE 3110 auf Cu, eine vollständig bedeckte Oberfläche erzeugt wurde, die lediglich kleinere mikroskopische Fehlstellen aufwies. Die scheinbar höhere Affinität der Zinnabscheidung auf Kupfer gegenüber der auf Gold kann durch den Vergleich der relativ ähnlichen Atomradien ($r_{\text{Cu}} = 1.278 \text{ \AA}$, $r_{\text{Au}} = 1.442 \text{ \AA}$, $r_{\text{Sn}} = 1.58 \text{ \AA}$ [97b]) und analogen Kristallstrukturen des Substrates (kubisch dichteste Kugelpackung bei Cu und Au, tetragonale Kugelpackung bei Sn [97]) nicht gedeutet werden.

Der Einsatz von Kupfer als Substratmaterial schien die Wirkung der Solderplate HS-M-Zusätze und Pluronic RPE 3110 und somit die Qualität der abgeschiedenen Schichten positiv zu beeinflussen, was die in Abb. 32 und Abb. 34 dargestellten Dämpfungsverläufe bestätigen. Prinzipiell sollte jedoch, aus bereits angeführten Gründen, den verzeichneten Tendenzen des Dämpfungsverhaltens eine größere Bedeutung zukommen als den festgehaltenen Absolutwerten.

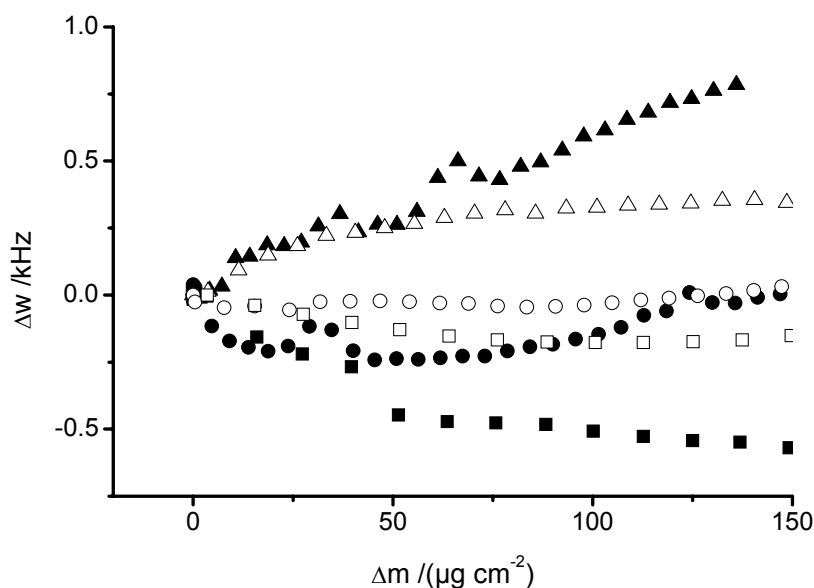


Abb. 34 Masse- (Δm) und Dämpfungsänderung (Δw) auf Cu-Substrat; $Q = -0.3 \text{ C cm}^{-2}$
 Solderplate HS-M: -0.5 mA cm^{-2} ($\blacktriangle\blacktriangle\blacktriangle$), -5.0 mA cm^{-2} ($\bullet\bullet\bullet$), -20.0 mA cm^{-2} ($\blacksquare\blacksquare\blacksquare$),
 1.5 g l^{-1} RPE 3110: -0.5 mA cm^{-2} ($\triangle\triangle\triangle$), -5.0 mA cm^{-2} ($\circ\circ\circ$), -20.0 mA cm^{-2} ($\square\square\square$)

Aus einem direkten Vergleich der Dämpfungsverläufe bei galvanostatischen Abscheidungen von Reinzinnschichten aus Solderplate HS-M und SnMSA-Elektrolyten mit 1.5 g l^{-1} Pluronic RPE 3110 auf Cu wurde ersichtlich, daß bei Stromdichten von -5.0 und -20.0 mA cm^{-2} keine Oberflächenunebenheiten auftreten sollten, da $\Delta w \leq 0$ war (Abb. 34), was REM-Aufnahmen (s. Abb. 29 und Abb. 33) bestätigten. Die vor allem bei SnMSA-Elektrolyten mit Solderplate HS-M-Zusätzen und Pluronic RPE 3110 bei $i = -5.0$ und -20.0 mA cm^{-2} beobachteten Dämpfungsabnahmen (Abb. 32 und Abb. 34) sollten theoretisch einem Einebnungseffekt des Substrates gleichkommen, der sich durch bloßen Vergleich von mikroskopischen Aufnahmen jedoch nicht bestätigen ließ (vgl. Abb. 29 und Abb. 33 mit Abb. 14). Weitere Faktoren, die die Dämpfung erniedrigen, sind die vor allem durch hohe Abscheidungsstromdichten hervorgerufenen Viskositäts- und Dichteänderungen vor der Quarzoberfläche, die zu einer schnellen Verarmung der Lösung an Sn(II) -Ionen während des elektrochemischen Prozesses führen können. Außerdem könnten auftretende Innenspannungen eine Verringerung der Dämpfungsänderung mit sich bringen. Um dies experimentell zu stützen, könnte Zinn sowohl auf AT- als auch auf BT-Quarzschnitten abgeschieden werden. Die jeweiligen Streßkoeffizienten der Schwingquarze, die bei entgegengesetztem Vorzeichen eine ähnliche Größenordnung aufweisen, sollten zu einer konträren Dämpfungsänderung führen. Die sogenannte Doppelresonatormethode [133] könnte helfen, die bei Zinnschichten auftretenden Innenspannungen schnell und quantitativ nachzuweisen. Es wäre dann möglich, Druckspannungen, die im allgemeinen zur Whiskerbildung führen, von

Zugspannungen, die für Whiskerfreiheit stehen und bereits bei einem Bismutanteil von 2 % in Zinnschichten auftreten [32], zu unterscheiden.

4.1.3.2.2 Charakteristik bei Zinnabscheidungen mit naphthalinhaltigen Tensiden

Aus praktischer Sicht hat die Zinnabscheidung auf Kupfer eine größere Bedeutung als auf den zuvor ebenfalls verwendeten Goldsubstraten. Deshalb blieb die Analyse der Substratwirkung bei den naphthalinhaltigen Tensiden unbewertet und die aus den CV's gewonnen Erkenntnisse über den Konzentrationseinfluß und den Strukturunterschied im Molekül bildeten den wesentlichen Untersuchungsschwerpunkt. Als Ausgang galt die verstärkte Inhibierung der Zinnabscheidung durch eine steigende Konzentration und einen abnehmenden Ethoxylierungsgrad bei Lugalvan BNO 12 und BNO 24 (Kap. 4.1.1).

Entgegen den Erwartungen wurden bei den Naphthalinderivaten keine stoff- und konzentrationsspezifischen Änderungen während der *in situ* Untersuchungen mit der EQCM verzeichnet. Eine steigende Konzentration an Lugalvan BNO 12 im SnMSA-Elektrolyten rief keine Unterschiede im Dämpfungsverhalten hervor (Abb. 35). Dies wurde auch für Lugalvan BNO 24 beobachtet, grafisch jedoch nicht dargestellt. Erklärt werden könnte dies durch die unterhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration (cmc) liegenden Konzentrationen (4.2, Tab. 7). Obgleich bei den Abscheidungen in der Hullzelle (Kap. 4.1.1.1.1, Kap. 4.1.1.1.2) keine wesentlichen Veränderungen der Schichteigenschaften bei steigender Tensidkonzentration beobachtet wurden, wäre es möglich, daß bei $c \geq cmc$ der in den CV's verzeichnete Konzentrationseinfluß durch EQCM-Untersuchungen deutlich wird. Aus den Arbeitsbedingungen bei der Tensiometrie ging hervor, daß dazu bei $T \geq 25^\circ \text{C}$ gearbeitet werden muß, um eine vollständige Löslichkeit der naphthalinhaltigen Tenside auch bei höheren Konzentrationen (5.0 g l^{-1}) zu gewährleisten.

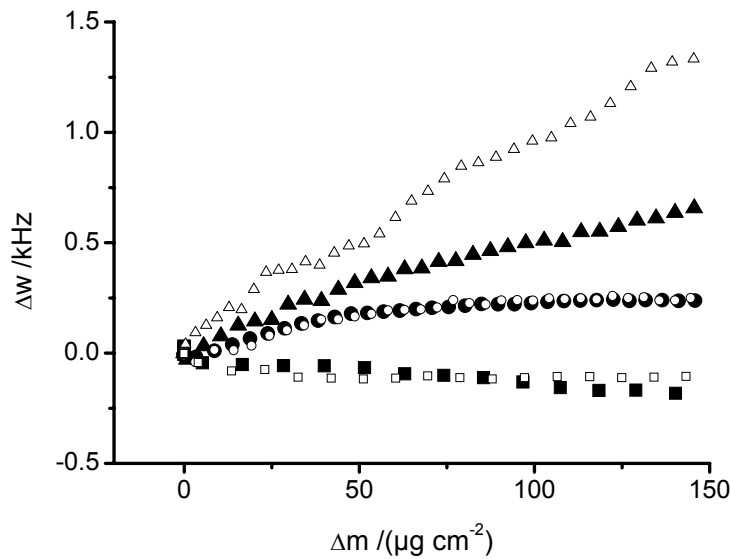


Abb. 35 Masse- (Δm) und Dämpfungsänderung (Δw) bei Abscheidungen aus SnMSA mit Lugalvan BNO 12 auf Cu-Substrat; $Q = -0.3 \text{ C cm}^{-2}$,
 0.5 g l⁻¹ BNO 12: -0.5 mA cm^{-2} ($\blacktriangle\blacktriangle\blacktriangle$), -5.0 mA cm^{-2} ($\bullet\bullet\bullet$), -20.0 mA cm^{-2} ($\blacksquare\blacksquare\blacksquare$),
 1.5 g l⁻¹ BNO 12: -0.5 mA cm^{-2} ($\triangle\triangle\triangle$), -5.0 mA cm^{-2} ($\circ\circ\circ$), -20.0 mA cm^{-2} ($\square\square\square$)

Die grafische Gegenüberstellung des Dämpfungsverhaltens bei galvanostatischen Abscheidungen mit Lugalvan BNO 12 und BNO 24 (Abb. 36) zeigt, daß der Einfluß des Ethoxylierungsgrades mit der EQCM unter den gegebenen Versuchsbedingungen nicht verdeutlicht werden konnte. Wie bereits zuvor beobachtet (Abb. 35), besaß die angewandte Stromdichte den größten Einfluß auf das Abscheidungsverhalten. Bei steigendem Betrag des kathodischen Stromes nahm die Dämpfungsänderung Werte $\Delta w \leq 0$ an und signalisierte somit eine Abnahme der Oberflächenrauigkeiten, die mikroskopisch bestätigt werden konnten (Abb. 37). Dabei wurden im Gegensatz zu SnMSA-Elektrolyten mit Pluronic RPE 3110 und Solderplate HS-M keine defektfreien Schichten erzeugt. Die homogensten Beschichtungen konnten bei -20 mA cm^{-2} erzielt werden, die dort auftretenden Poren hatten Durchmesser von durchschnittlich etwa $0.5 \mu\text{m}$.

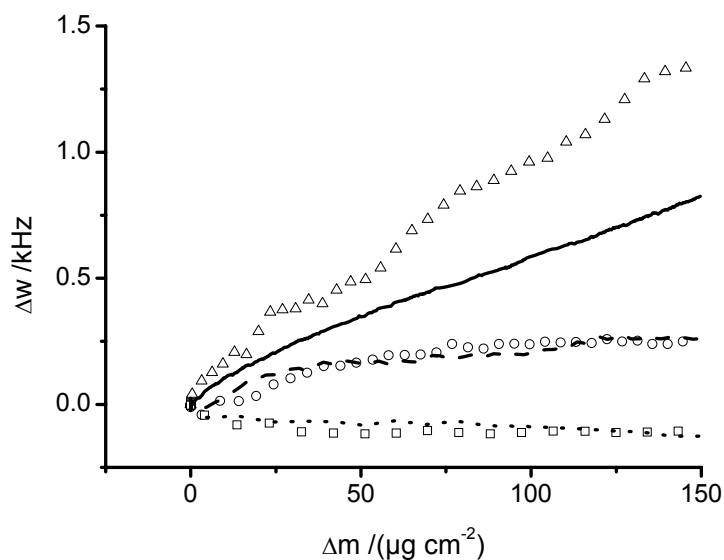


Abb. 36 Masse- (Δm) und Dämpfungsänderung (Δw) bei Abscheidungen aus SnMSA mit je 1.5 g l^{-1} Lugalvan BNO 12 und BNO 24 auf Cu-Substrat; $Q = -0.3 \text{ C cm}^{-2}$, BNO 12: -0.5 mA cm^{-2} ($\Delta \Delta \Delta$), -5.0 mA cm^{-2} ($\circ \circ \circ$), -20.0 mA cm^{-2} ($\square \square \square$), BNO 24: -0.5 mA cm^{-2} (—), -5.0 mA cm^{-2} (---), -20.0 mA cm^{-2} (.....)

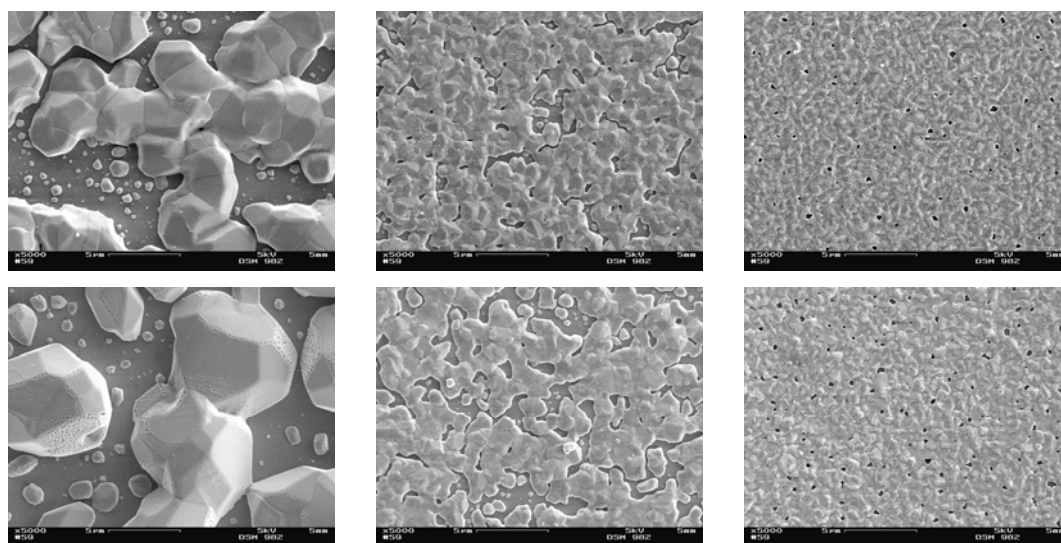


Abb. 37 Reinzinnabscheidungen (1 : 2000) aus SnMSA mit jeweils 1.5 g l^{-1} Lugalvan BNO 12 (oben) und Lugalvan BNO 24 (unten) auf Cu-Substrat; $i = -0.5$, -5.0 und -20.0 mA cm^{-2} (von links nach rechts), $Q = -0.3 \text{ C cm}^{-2}$

Aus SnMSA-Elektrolyten mit 1.5 g l^{-1} Lugalvan BNO 12 wurden bei einer Stromdichte von $i = -5.0 \text{ mA cm}^{-2}$ und einer, entgegen zu Normalbedingungen, 10fach höheren geflossenen Ladung homogene, feinkristalline und vollständig geschlossene Zinnschichten erhalten (Abb. 38), die analog zu den aus SnMSA-Elektrolyten mit 1.5 g l^{-1} Pluronic RPE 3110 bei $i = -20.0 \text{ mA cm}^{-2}$ waren (vgl. Abb. 33). Die erzeugte Schichtdicke hat demnach einen erheblichen Einfluß auf das Erscheinungsbild.

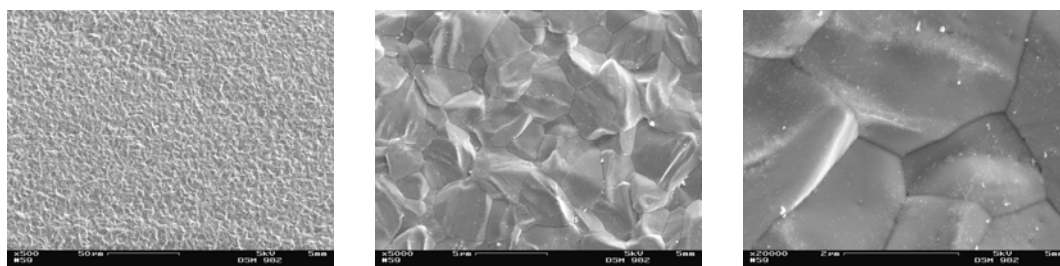


Abb. 38 Reinzinnabscheidungen (von links 1 : 200, 1 : 2000 und 1 : 7500) aus SnMSA mit 1.5 g l^{-1} Lugalvan BNO 12 auf Cu-Substrat; $i = -5.0 \text{ mA cm}^{-2}$, $Q = -3.0 \text{ C cm}^{-2}$

Für wesentliche Aussagen, die bereits während des galvanischen Prozesses gewonnen werden können, kommt der EQCM eine große Bedeutung zu. Um detailliertere Informationen zu erhalten, sollten ergänzend jedoch auch mikroskopische Verfahren wie REM oder AFM genutzt werden.

Neben dem Verhalten der Grundresonanzfrequenz könnten in weiteren Untersuchungen auch die Veränderungen bei höheren Oberschwingungen für Aussagen herangezogen werden. Wobei aus meßtechnischer Sicht ein Kompromiß zwischen der Anzahl und der Abtastrate der zu detektierenden Obertöne gefunden werden muß, um auch schnelle elektrochemische Prozesse (hohe Abscheidungsströme) mit ausreichender Genauigkeit erfassen zu können.

4.1.3.2.3 Bestimmung von Stromausbeuten mit Elektrochemischer Quarzmikrowaage

Die während der elektrochemischen Beschichtung durch die Quarzmikrowaage festgehaltenen Frequenzänderungen wurden mit der Sauerbrey Gleichung (Gl. (16)) in Massen transformiert. Diese Beziehung, die nur für dünne, glatte, starre Bedeckungen auf dem Schwingquarz gilt, läßt erste Aussagen zu Stromausbeuten η bei elektrochemischen Prozessen zu.

In der folgenden Tabelle sind die Stromausbeuten η für die bei Untersuchungen mit der EQCM produzierten Zinnschichten angegeben, deren Berechnung dem Anhang (Kap. 6.1, Gl. (41)) entnommen werden kann.

Tab. 5 Stromausbeuten η aus EQCM-Messungen in SnMSA-Elektrolyten,
 $Q = -0.3 \text{ C cm}^{-2}$, Indizes entsprechen Stromdichten in mA cm^{-2}

Abscheidung auf Au	$\eta_{-0.5}$	$\eta_{-5.0}$	$\eta_{-20.0}$
SnMSA – tensidfrei	0.24 ± 0.18	1.28 ± 0.15	1.10 ± 0.02
Solderplate HS-M	0.91 ± 0.19	1.04 ± 0.13	0.85 ± 0.01
0.5 g l^{-1} Pluronic RPE 3110	1.03 ± 0.15	1.04 ± 0.10	0.93 ± 0.05
1.5 g l^{-1} Pluronic RPE 3110	1.13 ± 0.22	0.98 ± 0.01	0.93 ± 0.02
5.0 g l^{-1} Pluronic RPE 3110	1.39 ± 0.48	1.16 ± 0.13	0.95 ± 0.01
Abscheidungen auf Cu	$\eta_{-0.5}$	$H_{-5.0}$	$\eta_{-20.0}$
SnMSA – tensidfrei	0.23 ± 0.02	1.44 ± 0.48	1.35 ± 0.15
Solderplate HS-M	0.93 ± 0.17	0.89 ± 0.06	0.94 ± 0.02
0.5 g l^{-1} RPE 3110	1.29 ± 0.09	1.06 ± 0.02	0.94 ± 0.10
1.5 g l^{-1} RPE 3110	1.08 ± 0.26	1.04 ± 0.08	0.93 ± 0.01
0.5 g l^{-1} Lugalvan BNO 12	1.43 ± 0.41	1.01 ± 0.04	0.94 ± 0.01
1.5 g l^{-1} Lugalvan BNO 12	1.36 ± 0.24	1.06 ± 0.03	0.96 ± 0.02
0.5 g l^{-1} Lugalvan BNO 24	1.19 ± 0.32	1.05 ± 0.02	0.93 ± 0.01
1.5 g l^{-1} Lugalvan BNO 24	1.28 ± 0.39	1.01 ± 0.04	0.92 ± 0.03

Die in Tab. 5 festgehaltenen Stromausbeuten η sind, abgesehen von $i = -20.0 \text{ mA cm}^{-2}$, größer als 1. Eine erhöhte Stromausbeute kann weder durch einen nichtfaradayschen Beitrag der Metallabscheidung, Legierungsbildung oder den Einbau einer elektrochemisch inerten Masse erklärt werden. Vielmehr wird die komplexe Frequenzverschiebung, die durch die erzeugten Oberflächenrauigkeiten hervorgerufen wurde, für die entstandene Abweichung verantwortlich gemacht (Kap. 2.4.5.1).

Die bei Abscheidungen aus tensidhaltigen SnMSA-Elektrolyten erzeugten Schichten wiesen Oberflächenrauigkeiten und Poren (Kap. 4.1.3.2.2) auf. Durch Rauigkeitseffekte können beträchtliche Frequenzverschiebung hervorgerufen werden [106], die zum Einschluß von zusätzlich detektierter Elektrolytlösung führen. In Kap. 2.4.5.1 wurde auf die Bestimmung der mitgeführten Elektrolytmasse in einer idealisiert rauhen Oberfläche hingewiesen, die für die Berechnung des eingeschlossenen Elektrolytvolumens in eigenen Untersuchungen jedoch ungeeignet ist, da erst bei $i = -20.0 \text{ mA cm}^{-2}$ kohärente Filme abgeschieden wurden. Um den durch den Flüssigkeitseinschluß beschriebenen Effekt zu umgehen, müßten die abgeschiedenen Schichten im getrockneten Zustand erneut mit der QCM vermessen werden, wobei durch Luftsauerstoff die Oberflächenoxide SnO bzw. SnO₂ [31] gebildet werden können. Um dadurch bedingte erneute Abweichungen zu vermeiden, sollte unter Schutzgas gearbeitet werden. Aus zeitlichen Gründen erfolgten solche Messungen im Rahmen dieser Arbeit nicht.

Bei Oberflächenbelegungen, die Dämpfungszunahmen von einigen wenigen Hz hervorriefen ($i = -20.0 \text{ mA cm}^{-2}$), waren die mit der EQCM bestimmten Stromausbeuten in Übereinstim-

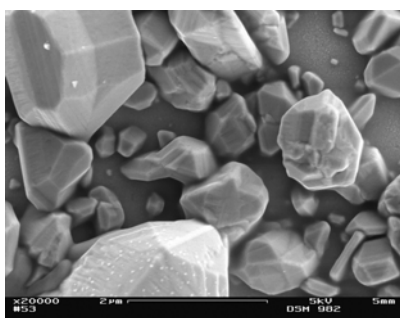
mung mit den durch Zyklovoltammetrie ermittelten (Kap. 4.1.2). Die über Zyklovoltammetrie bestimmten Stromausbeuten waren etwas höher, da die erfolgte Elektrolytbewegung zu geringeren Diffusionsschichtdicken führte, die einen besseren Nachtransport der Zinnionen gestattete [76, 79].

Um für Oberflächen, die Dämpfungserhöhungen im Bereich einiger hundert Hz verursachen, Stromausbeuten zu bestimmen, muß die wahre Oberfläche ermittelt werden. Dies kann mit AFM (*atomic force microscopy*) [113] oder STM (*scanning tunneling microscopy*) erfolgen. Entstehende Rauigkeiten könnten auch über Änderungen der zweiten harmonischen Schwingung quantifiziert werden (Kap. 4.1.3.2.4).

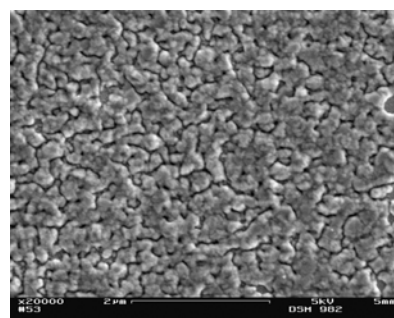
4.1.3.2.4 Detektion rauigkeitsinduzierter Schwingungen mit der Quarzmikrowaage

Der Energieverlust, dem die Schwebbewegung des Schwingquarzes durch das Aufwachsen unterschiedlich dämpfender Oberflächen unterliegt, wurde durch parallele Messungen mit Elektrochemischer Quarzmikrowaage, *lock-in* Verstärker und Ultraschallmikrofon quantifiziert [134].

Die Oberflächenrauigkeiten galvanostatischer Kupferabscheidungen (Kap. 3.3.2.4) können durch Variation der Abscheidungsstromdichte gesteuert werden. Dabei zeigte sich, ebenso wie bei Untersuchungen von Reinzinnabscheidungen (Kap. 4.1.3.2.1 und 4.1.3.2.2), daß bei kleinen kathodischen Strömen sehr rauhe, stark dämpfende Schichten aufwachsen (Abb. 39a). Die Änderung der Resonanzfrequenz des Schwingquarzes während des elektrochemischen Prozesses wich dabei merklich vom Sauerbrey-Verhalten ab, die Halbwertsbreite der Resonanzkurve stieg stark an (Abb. 40). Bei höheren kathodischen Stromdichten wurden dagegen relativ glatte Kupferschichten erzeugt (Abb. 39b), die keine Dämpfungsänderung hervorriefen und dem idealen Verlauf nach Sauerbrey folgten (Abb. 40).



a)



b)

Abb. 39 REM-Aufnahmen (1 : 11000) von Cu-Schichten; $Q = -0.3 \text{ C cm}^{-2}$

a) $i = -0.125 \text{ mA cm}^{-2}$, b) $i = -1.0 \text{ mA cm}^{-2}$

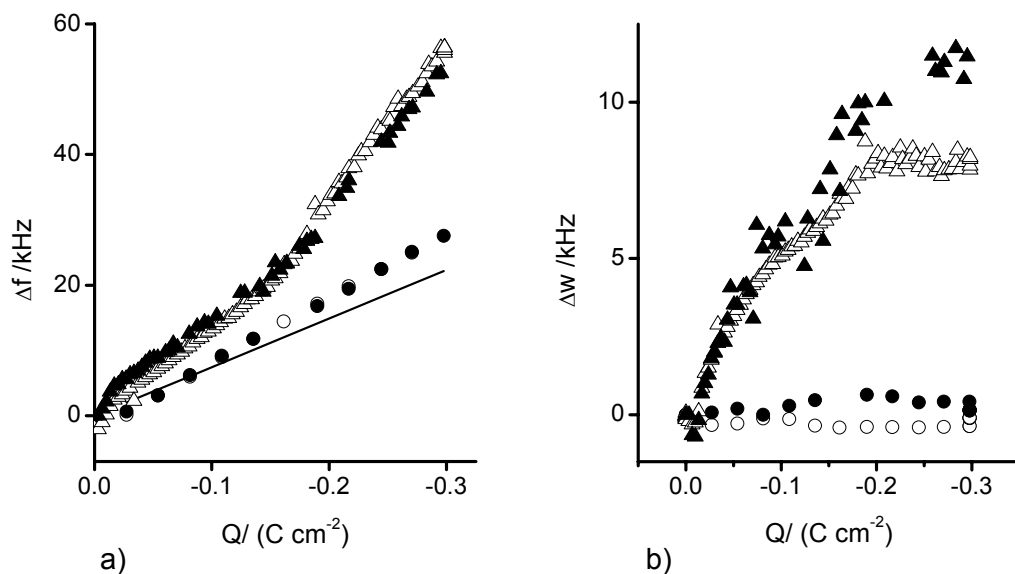


Abb. 40 Änderung von a) Resonanzfrequenz Δf und b) Halbwertsbreite Δw der Resonanzfrequenzkurven bei Cu-Abscheidungen ($Q = -0.3 \text{ C cm}^{-2}$)
 Quarzmikrowaage: -1.0 mA cm^{-2} (\circ), $-0.125 \text{ mA cm}^{-2}$ (Δ)
 Ultraschallmikrofon: -1.0 mA cm^{-2} (\bullet), $-0.125 \text{ mA cm}^{-2}$ (\blacktriangle)

Der schwingende Quarz erzeugt in Flüssigkeiten Kompressionswellen, die einer Art des Energieverlustes entsprechen und bei derselben Frequenz wie der Anregungsfrequenz des Quarzes mit einem Ultraschallmikrofon detektiert werden können. Das Verhalten von Resonanzfrequenz und Halbwertsbreite der Quarzmikrowaage stimmte während elektrochemischer Abscheidungen mit dem des Ultraschallmikrofons überein (Abb. 40).

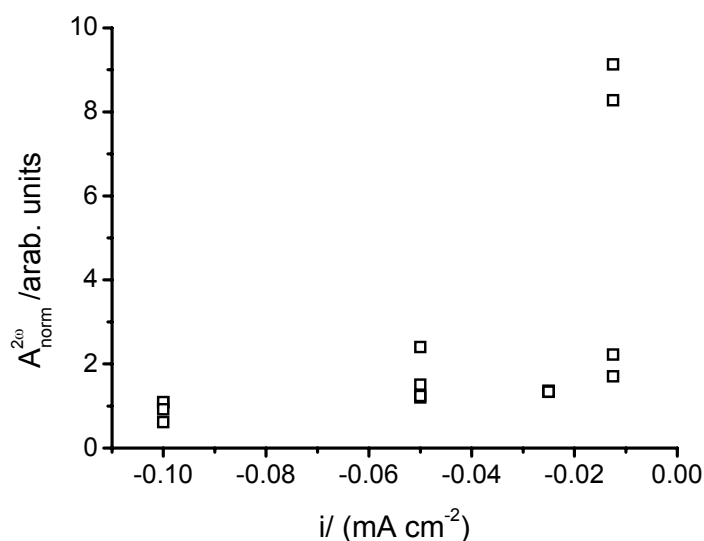


Abb. 41 normierte Amplitude der zweiten harmonischen Schwingung $A_{\text{norm}}^{2\omega}$ für unterschiedliche Abscheidungsstromdichten i bei $Q = -0.25 \text{ C cm}^{-2}$

Bei galvanostatischen Abscheidungen mit verschiedenen Stromdichten wurde die Amplitude des Schwingquarzes bei 20 MHz, dem Doppelten der Anregungsfrequenz (akustische zweite harmonischen Schwingung $\equiv 2\omega$), mit einem *lock-in* Verstärker untersucht. Aus dem Verhältnis des Signals der zweiten harmonischen Schwingung und dem Quadrat der Fundamentalschwingung wurde ein normierter Parameter $A_{\text{norm}}^{2\omega}$ (ASHG-Signal - *acoustic second harmonic generation*) berechnet. In Abb. 41 sind die Werte für $A_{\text{norm}}^{2\omega}$ im Stromdichtebereich von -0.125 bis -1 mA cm^{-2} bei einer konstanten Ladung von $Q = -0.25 \text{ C cm}^{-2}$ dargestellt. Bei hohen kathodischen Strömen und der Erzeugung glatter Oberflächen wurde keine Amplitudenänderung der akustischen zweiten harmonischen Schwingung (ASHG-Signal) verzeichnet. Bei kleinen verwendeten Stromdichten und rauen Oberflächen hingegen nahm die Intensität von $A_{\text{norm}}^{2\omega}$ zu. Die Ungenauigkeiten im ASHG-Signal bei $-0.125 \text{ mA cm}^{-2}$ (Abb. 41) sind auf die unter diesen elektrochemischen Bedingungen nicht reproduzierbaren Prozesse der Keimbildung und des -wachstums zurückzuführen. Grobkörnige bzw. unebene Belegungen verursachen im Vergleich zu glatten Oberflächen ein turbulentes Strömungsprofil über dem Schwingquarz, was zu einer erhöhten Intensität der zweiten harmonischen Schwingung des Quarzes führt (Abb. 42). Die Erhöhung der Reynoldszahl durch zunehmende Turbulenzen vor dem Schwingquarz und der schnellere Fluß des Elektrolyten über raue Oberflächen (erhöhter Bernoullidruck) ist die Voraussetzung für die Entstehung der zweiten harmonischen Schwingung 2ω . Auf den theoretischen Hintergrund der experimentellen Beobachtungen wird in [135] eingegangen. Die Wasserstoffentwicklung kann während der galvanostatischen Abscheidung ebenfalls zu Turbulenzen vor dem Schwingquarz führen und damit neben dem rauhigkeitsinduzierten Effekt eine Zunahme von $A_{\text{norm}}^{2\omega}$ verursachen. Getrennt werden könnten beide Erscheinungen durch Untersuchungen im metallionenfreien Elektrolyten unter den aufgeführten experimentellen Bedingungen (s. Kap. 3.3.2.4). Die akustische zweite harmonische Schwingung konnte mit dem verwendeten Ultraschallmikrofon aufgrund seiner unzureichenden Empfindlichkeit nicht detektiert werden.

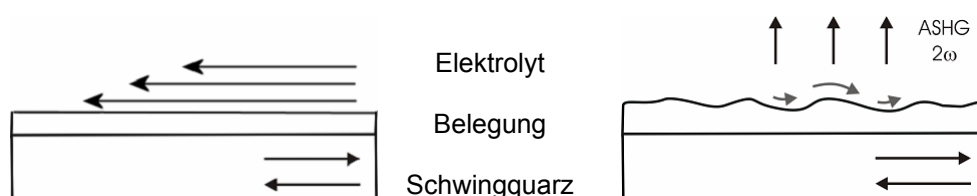


Abb. 42 Schematische Darstellung der Erzeugung der akustischen zweiten harmonischen Schwingung (ASHG 2ω)

Mit $A_{\text{norm}}^{2\omega}$ wird ein Parameter für die Beurteilung von Oberflächenrauigkeiten zugänglich, der *in situ* und unabhängig von der Halbwertsbreite der Resonanzfrequenzkurve des Schwingquarzes für die Schichtcharakterisierung eingesetzt werden kann und damit u.a. für die Prozeßkontrolle wertvolle Hinweise liefern könnte.

4.1.3.3 Texturkoeffizienten von Reinzinnabscheidungen

Für einen morphologischen Vergleich der verschiedenen Reinzinnschichten wurden die Texturkoeffizienten $TC_{n(hkl)}$ (Gl. (32)) herangezogen, die einen Wert > 1 aufwiesen. Die angegebenen Miller'schen Indizes (Tab. 6) entsprechen somit der Vorzugsorientierung in elektrochemisch abgeschiedenen Reinzinnschichten. Eine Gegenüberstellung aller an Reinzinnabscheidungen ermittelten Texturkoeffizienten kann dem Anhang entnommen werden (Kap. 6.3, Tab. 10).

Texturkoeffizienten $TC_n > 1$ wurden im tensidfreien SnMSA-Elektrolyten bei allen verwendeten Abscheidungsstromdichten für die (200)-, (101)-, (301)- und (400)-Reflexe ermittelt; die (200)-Netzebene war dabei am stärksten ausgeprägt. Für -100 mA cm^{-2} wurde zusätzlich der (211)-Reflex beobachtet. Zu bemerken ist, daß lediglich Abscheidungen aus tensidfreiem SnMSA-Elektrolyten den (400)-Reflex aufwiesen.

Bei Schichten aus kommerziell erhältlichem HS-M-Elektrolyten waren vor allem die (211)- und (321)-Netzebenen bei -5 und -20 mA cm^{-2} ausgebildet. Daneben wurde, wie bei alle Reinzinnschichten aus methansulfonsäurehaltigen Elektrolyten, die (301)-Orientierung beobachtet. Die Abhängigkeit der Textur von der Stromdichte [86] zeigte sich bei einem Abscheidungsstrom von -100 mA cm^{-2} , bei dem die Texturkoeffizienten TC_n der Netzebenen (200), (101) und (220) hervortraten.

Besonders signifikant war neben den auftretenden (101)-, (301)- und (321)-, der (211)-Reflex für Reinzinnschichten aus Elektrolyten mit Pluronic RPE 3110 bei -5 und -20 mA cm^{-2} . Letzterer wurde bei -100 mA cm^{-2} im genannten Elektrolyten nicht mehr beobachtet, dafür traten mit verstärkten Intensitäten die (200)- und die (220)-Netzebenen auf. Die auftretenden Texturen bei Abscheidungen aus HS-M-Elektrolyten ähneln damit denen aus Pluronic RPE 3110 haltigen.

In Zinnschichten aus Bädern mit Lugalvan BNO 12 und BNO 24 kamen im gesamten Bereich der untersuchten Stromdichten die Reflexe (101), (211), (301) und (321) vor. Es trat keine Texturkoeffizient verstärkt hervor.

Wenn der (301)-Reflex ein Indikator für die Whiskerbildung ist [9, 13], dann dürfte diese Orientierung theoretisch nicht bei Abscheidungen aus inhibitorfreiem Elektrolyten beobachtet werden, da bei nicht zusammenhängenden Schichten Innenspannungen unwahrscheinlich sind.

Tab. 6 Vorzugsorientierung bei Reinzinnschichten; hervorgehobene Netzebenen besaßen signifikanteste Texturkoeffizienten (TC_n), (s. Anhang 6.3, Tab. 10), Zinnabscheidung auf Cu-Substrat bei $i = -5, -20, -100 \text{ mA cm}^{-2}$, $Q = -6.1 \text{ C cm}^{-2}$

System	$i/(\text{mA cm}^{-2})$	Texturkoeffizient $TC_n > 1$						
SnMSA	-5	(200)	(101)			(301)	(400)	
	-20							
	-100	(200)	(101)		(211)	(301)	(400)	
HS-M	-5				(211)	(301)		(321)
	-20							
	-100	(200)	(101)	(220)	(211)	(301)		(321)
Pluronic RPE 3110	-5		(101)		(211)	(301)		(321)
	-20							
	-100	(200)	(101)	(220)		(301)		(321)
Lugalvan BNO12	-5		(101)		(211)	(301)		(321)
	-20							
	-100							
Lugalvan BNO24	-5		(101)		(211)	(301)		(321)
	-20							
	-100							

Die bevorzugten Orientierungen (321), (220) und (211) bei Schichten aus HS-M und SnMSA-Elektrolyten mit Pluronic RPE 3110 entsprechen denen für Mattzinnscheidungen, die ebenfalls bei matten Blei-Zinn-Schichten und nach dem Reflow-Verfahren behandelten Zinnschichten (Aufschmelzen des elektrolytisch abgeschiedenen Zinns) gefunden wurden und geringe Tendenzen für Whiskerbildung aufwiesen [9, 13, 26, 27].

Entgegen [27] konnte auch für Abscheidungen aus methansulfonsaurem Elektrolyten, die als whiskerfrei geltende (220)-Kristallorientierung verzeichnet werden. Was darauf hindeutet, daß das Säureanion die Whiskerbildung nicht so stark beeinflußt wie beschrieben wurde.

Bei Abscheidungen aus Lutensol FA 12 analogen N,N-Bis(polyoxyethylen)octadodecylamin-haltigen Elektrolyten wurden bevorzugt die (101)- und (112)-Netzebenen beobachtet [85]. Der (101)-Reflex, der bei allen untersuchten Systemen auftrat, abgesehen von kleinen Stromdichten bei Abscheidungen aus HS-M-Elektrolyten, könnte ein Hinweis auf mögliches Auftreten von Whiskern sein. Denn neben anderen niedrigindizierten Orientierungen weisen Whisker diese auf [126].

Der, in eigenen Untersuchungen nicht beobachteten, (110) Textur wird die Prohibition der Whiskerbildung zugeschrieben [25 und Referenzliteratur dort].

4.1.4 Untersuchungen zur Adsorption nichtionischer polyethoxylierter Tenside

4.1.4.1 Adsorptions- und Reinheitsuntersuchungen mit der Quarzmikrowaage

Die Elektrochemische Quarzmikrowaage detektiert geringste Änderungen der Oberflächenbedeckung und stellt somit eine geeignete Methode für die Bestimmung der durch Elektrosorption von Tensiden verursachten Masseänderungen im ng cm^{-2} -Bereich dar [136]. Durch potentiodynamische Untersuchungen in tensidhaltiger und -freier wäßriger Solderplate MSA sollten verschiedene polyethoxylierte Tenside bezüglich ihrer Adsorption an Gold charakterisiert werden. Der untersuchte Potentialbereich entsprach 0.5 bis $-0.4 V_{\text{SCE}}$, da im Kathodischen die Wasserstoffentwicklung einen störenden Einfluß auf die Frequenzmessung ausübte und anodischere Bereiche für die Zinnabscheidung keine Relevanz besitzen sollten. Als Vorschubgeschwindigkeiten wurden $v = 1, 5$ und 10 mV s^{-1} gewählt.

In tensidfreier Solderplate MSA-Lösung wurde mit der EQCM das Masse- und Dämpfungsverhalten im angegebenen Potentialbereich verfolgt. Dabei wurde ein cosinusförmiger Verlauf beobachtet (Abb. 43), der bei $0.5 V_{\text{SCE}}$ ein Massemaxima und $-0.4 V_{\text{SCE}}$ ein Masseminima aufwies, was für einen Desorptionsprozeß an der Goldoberfläche mit zunehmendem kathodischen Potential spricht [136]. Die simultan aufgenommene Dämpfungsänderung gab einen Hinweis auf ein der Masseänderung inverses Verhalten; bei stärkerer Oberflächenbedeckung ($0.5 V_{\text{SCE}}$) besaß die Dämpfung etwas kleinere Werte als bei etwas geringer belegter Oberfläche ($-0.4 V_{\text{SCE}}$), (Abb. 43). Dies könnte durch Relaxationsprozesse innerhalb der elektrochemischen Doppelschicht [119] oder aber auch durch eine Umorientierung adsorbierter Spezies und den Wechsel von hydrophiler und hydrophober Oberfläche hervorgerufen worden sein. Die an der Goldoberfläche adsorbierten Substanzen, bei denen es sich um organische Verunreinigungen handeln könnte (s. nachfolgend), konnten mit den zur Verfügung stehenden Meßmethoden nicht näher analysiert werden.

Die Amplitude der Masseänderung in tensidfreier Solderplate MSA-Lösung war bei den durchgeführten EQCM-Messungen etwas größer als die der Pluronic RPE 3110-haltigen Solderplate MSA-Lösung. Das entspräche einer höheren Affinität der polyethoxylierten Moleküle gegenüber der Au-Oberfläche. Die in tensidfreier Solderplate MSA-Lösung adsorbierten Moleküle könnten durch Pluronic RPE 3110 Moleküle von der Au-Oberfläche verdrängt werden. Der bei $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$ auftretende Shift der Untergrundfrequenz ließ eine quantitative Auswertung jedoch nicht zu. Bei $v = 5$ und 10 mV s^{-1} wurden geringe Änderungen der Masseamplitude detektiert, die auf die Zeitabhängigkeit der Adsorption zurückgeführt werden könnten.

Bei allen genannten Vorschubgeschwindigkeiten war die Reproduzierbarkeit unzureichend und konnte trotz optimierter Versuchsbedingungen (Thermostatisierung, Inertgas) nicht befriedigend verbessert werden.

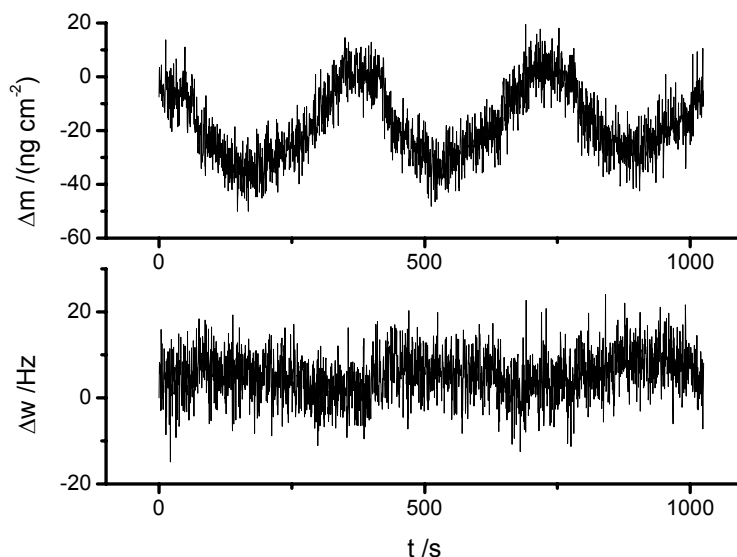


Abb. 43 Masse- (Δm) und Dämpfungsänderung (Δw) während zykl voltammetrischer Untersuchungen ($v = 5 \text{ mV s}^{-1}$) in Solderplate MSA-Lösung, Arbeitselektrode – Gold, Gegenelektrode – Platin; die Massemaxima traten bei $0.5 \text{ V}_{\text{SCE}}$, die -minima bei $-0.4 \text{ V}_{\text{SCE}}$ auf

Da während der EQCM-Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten nichtionischer ethoxylierter Tenside Probleme auftraten, die auf organische Verunreinigungen in Solderplate Spezialsäure zurückzuführen sein könnten, wurden Methansulfonsäuren mit unterschiedlicher Reinheit (zur Synthese, technisches Produkt, Solderplate Spezialsäure) im Potentialbereich von $0.5 - (-0.4) \text{ V}_{\text{SCE}}$ zykl voltammetrisch charakterisiert (Abb. 44). Bei allen verwendeten Methansulfonsäuren setzte ab $-0.1 \text{ V}_{\text{SCE}}$ die Wasserstoffentwicklung ein, bei $0.38 \text{ V}_{\text{SCE}}$ erreichte ein anodischer Strom sein Maximum. Zusätzlich dazu wurden in Solderplate Spezialsäure kathodische und anodische Ströme bei 0.09 bzw. $0.13 \text{ V}_{\text{SCE}}$ beobachtet, die durch Nebenprodukte hervorgerufen worden sein könnten, die während des Herstellungsprozesses anfallen [137, 74]. Diese können neben organischen Substanzen wie Methylmercaptan (CH_3SH), Dimethylsulfat ($(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$) oder Dimethyldisulfid (CH_3SSCH_3) auch anorganische Verunreinigungen in Form von Sulfat, Chlorid oder Nitrat sein [77]. Im Fall von chloridhaltigen Verunreinigungen ist mit einer Verdrängungsadsorption der Tensidmoleküle zu Gunsten von Chlorid zu rechnen [136].

Für Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten nichtionischer polyethoxylierter Tenside sollten daher vor allem Methansulfonsäure zur Synthese (Merck KgaA, Darmstadt) und das technische Produkt (Fluka Chemie, Buchs) eingesetzt werden.

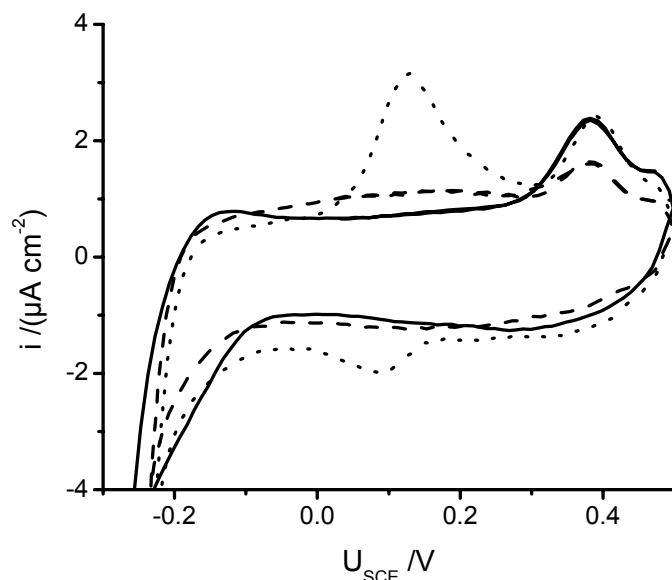


Abb. 44 SPK in MSA unterschiedlicher Reinheit,
MSA – zur Synthese, Merck (—), MSA – technisches Produkt, Fluka (---),
MSA – Solderplate Spezialsäure (.....);
 $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$, Arbeitselektrode – Gold, Gegenelektrode – Platin

4.1.4.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie in Zinnelektrolyten

Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten von nichtionischen polyethoxylierten Tensiden an Kupfer- und Zinnsubstraten erfolgten mit der Elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS).

4.1.4.2.1 Elektrochemische Impedanzspektroskopie an Kupfer

Da die meisten der elektrochemischen Abscheidungen auf Kupfersubstrat stattfanden, sollte die Adsorption verschiedener polyethoxylierter Tenside auf diesem Material untersucht werden.

Die durch EIS am Ruhepotential (OCP) an Kupfer gemessenen und mit dem Ersatzschaltbild einer deckschichtfreien Metallelektrode im Elektrolyten (Kap. 2.4.5.2, Abb. 10) erhaltenen zeitlichen Verläufe der Doppelschichtkapazitäten und deren Fehler sind in Abb. 45 dargestellt.

Es zeigte sich, daß kein geschlossener Adsorptionsfilm der untersuchten Tenside auf der Kupferoberfläche beim Ruhepotential vorlag. Die nach 30 min verzeichnete Abnahme der Doppelschichtkapazität C_{DS} betrug für alle SnMSA-Elektrolyte etwa $3 \mu\text{F cm}^{-2}$ und ist nicht durch eine zeitabhängige Verdrängungsadsorption zu erklären, bei der Wassermoleküle durch organische Spezies ersetzt bzw. verdrängt werden. Daß die EIS jedoch eine geeignete Methode für die Bestimmung der C_{DS} darstellt, bewiesen die außerhalb der Fehlergrenzen

der SnMSA-Elektrolyte liegenden Werte für die Doppelschichtkapazität mit Benzotriazol (Abb. 45). Benzotriazol (BTAH) und Derivate bilden an Kupfer bei Anwesenheit von Cu(I) unlösliche $[\text{Cu}^+\text{BTA}^-]_n$ Polymerfilme, die auf Kupfer adsorbieren, die Doppelschichtkapazität herabsetzen und als Korrosionsinhibitoren wirken [138, 139].

Dem HSAB-Konzept von Pearson (Kap. 2.4.4.3) zufolge, könnte die Adsorption von Benzotriazol an Kupfer beim Ruhepotential mit der Bildung eines relativ stabilen weichen Komplexes erklärt werden. Da das Ruhepotential von Kupfer etwa 70 mV vom Nullladungspotential [94d] entfernt lag, kann angenommen werden, daß das Substrat unter diesen Bedingungen relativ weich war und deshalb bevorzugt mit Benzotriazol wechselwirkte, da dieses von den untersuchten Substanzen die weichste Base darstellte (Kap. 4.1.1, Abb. 23).

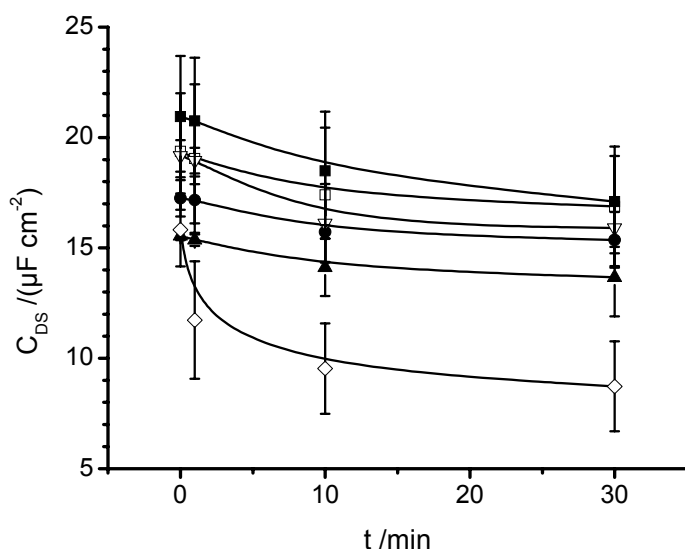


Abb. 45 zeitabhängiges Verhalten der Doppelschichtkapazität C_{DS} für tensidfreie und -haltige SnMSA-Elektrolyte beim Ruhepotential an Cu-Substrat (■) SnMSA, (●) HS-M, (□) 1.5 g l⁻¹ RPE 3110, (▲) 1.5 g l⁻¹ BNO 12, (▼) 1.5 g l⁻¹ BNO 24, (◇) 10 mM Benzotriazol

Die Abb. 45 zugrunde liegenden Impedanzspektren sind im Anhang (Kap. 6.2, Abb. 55 und Abb. 56) aufgeführt

4.1.4.2.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie an Zinn

Da das Adsorptionsverhalten der eingesetzten polyethoxylierten nichtionischen Tenside an Zinn eine große Relevanz für den galvanischen Prozeß hat, sollten mit der EIS Aussagen zur Doppelschichtstruktur in Ab- und Anwesenheit dieser organischen Inhibitoren geliefert werden [101].

Ersichtlich sind die Bodeplots der nach 1 und 30 min aufgenommenen Impedanzspektren an Zinns substrat unter (Anhang 6.2, Abb. 57 und Abb. 58).

Die für die Messung verwendete Reinzinnfolie unterlag während der EIS in SnMSA am OCP der Auflösung, die sich bis in den mA-Bereich erstreckte. Da die Überlagerung von Faradayschem und kapazitivem Anteil in der chemischen Doppelschicht nicht separiert werden konnte, konnten keine quantitativen Angaben gewonnen werden. Es sollten allerdings qualitative Aussagen über die Wirkung der Tenside möglich sein. Im Falle einer Adsorption der oberflächenaktiven Substanzen auf dem Substrat wäre durch den „ZHIT RULE CHECK“ (Zahner IM6 Impedanzsoftware), der die gemessene Phase als zeitstabil annimmt und daraus den Verlauf der Impedanz kalkuliert, eine Übereinstimmung der berechneten und gemessenen Impedanzwerte ersichtlich. Dies würde einer Korrosionsinhibierung entsprechen, die dann auftritt, wenn die zugesetzten organischen Moleküle auf der Oberfläche adsorbieren [94e], oder eine ähnliche Wirkung zeigen wie Benzotriazol im Säuren an Kupfer (Kap. 4.1.4.2.1).

Es zeigte sich jedoch für keines der untersuchten tensidhaltigen SnMSA-Systeme nach 30 min eine Verbesserung der Zeitstabilität, was darauf schließen läßt, daß kein die Zinnoberfläche vollständig bedeckender Netzmittelfilm am OCP ausgebildet wurde. Dies ist in Übereinstimmung mit EIS-Untersuchungen für ein Pluronic RPE 3110 analoges Tensid, bei dem die Bildung eines unvollständigen Adsorptionsfilmes an Zinn bei recht kathodischen Potentialen beobachtet wurde [140]. Ein kompakter Adsorptionsfilm, der auf der Wechselwirkung mit einer Zwischenstufe der Zinn(II)-Reduktion (Sn^+ -Adion oder Sn-Adatom) beruhen könnte, wurde erst bei steigender kathodischer Polarisierung ausgebildet. Die positive Wirkung von Tensiden auf die Metallabscheidung, trotz des Fehlens von Molekülgruppen, die spezifisch am Metall adsorbieren, ist bekannt [90] und könnte im Falle des Pluronic RPE 3110 über das Oxoniumion [90], bei Lutensol FA 12 über das Ammoniumion [85] erfolgen.

Anzumerken ist, daß im HS-M-Zusätzen enthaltenden SnMSA-Elektrolyten ebenso wie im gealterten Elektrolyten (Anstieg der Sn(IV)-Ionenkonzentration) zwei kapazitive Prozesse auftraten, die sich mit zunehmender Zeit stärker herausbildeten (Anhang 6.2, Abb. 58). Auch bei diesen beiden Systemen war kein Fit mit der Zahner Impedanzsoftware möglich.

Um aus Elektrochemischer Impedanzspektroskopie auf das Adsorptionsverhalten nichtionogener polyethoxylierter Tenside an Zinn schließen zu können, muß die Auflösung des Zinns substrates verhindert werden. Dies sollte durch die Arbeit bei kathodischeren Potentialen als dem Ruhepotential ($< -0.6 \text{ V}_{\text{SCE}}$) in Sn(II)-freier MSA-Lösung realisierbar sein; wobei ein möglicher Einfluß der Wasserstoffentwicklung auf die Doppelschichtkapazität zu beachten ist. Im günstigsten Fall schlägt sich die Reduktion der Protonen lediglich im Widerstand R_D (Kap. 2.4.5.2, Abb. 10) nieder.

Da laut Pearson (Kap. 2.4.4.3) mit steigendem kathodischen Potential die verwendete Metalloberfläche einen zunehmend harten Charakter aufweist, könnte die stärkste Adsorption mit Pluronic RPE 3110 erfolgen, was mit den Beobachtungen bei der Zyklovoltammetrie (Kap. 4.1.1) korrelieren würde.

Durch die mit FTIR-Spektroskopie (*Fourier transformed infrared spectrometry*) gelieferten Reflexionsspektren wurde der Nachweis über die Adsorption von nichtionischem polyethoxyliertem Tensid erbracht [69]. Alternativ zur Impedanzspektroskopie sollte demnach für die in eigenen Untersuchungen verwendeten Inhibitoren eine Analyse der Adsorption möglich sein.

4.2 Charakteristische Größen von Tensidlösungen - Tensiometrie

Mit der Tensiometrie können charakteristische Eigenschaften von oberflächenaktiven Substanzen und deren Lösungen, wie die kritische Mizellbildungskonzentration (cmc) und die Oberflächenspannung (σ), bestimmt werden. Die kritische Mizellbildungskonzentration (cmc) spiegelt den Wert wider, ab dem sich die durch das Tensid eingestellte Oberflächenspannung nicht weiter erniedrigt. Außerdem ist über die Bestimmung der HLB-Werte (*hydrophilic lipophilic balance*), [95d], (Tab. 7), eine einfache Quantifizierung der Tensideigenschaften möglich, die ergibt, daß es sich bei den verwendeten Stoffen um waschaktive Substanzen handelt, die vorwiegend in Wasser löslich sein sollten [95d], was experimentell bestätigt wurde.

Die spezifischen Eigenschaften der grenzflächenaktiven Verbindungen, wie die kritische Mizellbildungskonzentration (cmc) und die Oberflächenspannung (σ), wurden mit der Vertikalplattenmethode nach Wilhelmy (Kap. 3.3.6) ermittelt (Tab. 7 und Tab. 8).

Tab. 7 charakteristische Größen polyethoxylierter Tenside bzw. deren wäßriger Lösungen (HLB - *hydrophilic lipophilic balance*, σ - Oberflächenspannung, cmc - kritische Mizellbildungskonzentration)

Produktname	HLB-Werte	σ /(mN m ⁻¹)	cmc	
			/(g l ⁻¹)	/(10 ⁻³ mol l ⁻¹)
Pluronic RPE 3110	15	36.69 ± 0.13	0.31 ± 0.12	0.10 ± 0.04
Lugalvan BNO 12	16	48.56 ± 0.33	2.76 ± 0.48	4.20 ± 0.73
Lugalvan BNO 24	18	55.07 ± 0.09	3.88 ± 0.75	3.27 ± 0.63
Lutensol AP 10	13	31.78 ± 0.12	0.04 ± 0.01	0.06 ± 0.01
Lutensol AP 14	15	36.43 ± 0.14	0.08 ± 0.02	0.09 ± 0.02
Lutensol AP 20	16	40.45 ± 0.22	0.18 ± 0.07	0.16 ± 0.06
Lutensol FA 12	14	38.57 ± 0.14	0.04 ± 0.01	0.05 ± 0.01
Polyoxyethylenlaurylether		42.87 ± 0.33	0.07 ± 0.02	0.15 ± 0.04
HS-M-Zusätze		40.76 ± 0.28	(0.44 ± 0.12)fach der angegebenen Dosierung (Kap. 3.1.2)	

Literaturangaben [141] bestätigen die Werte der Oberflächenspannung σ wäßriger Lösungen mit Lutensol AP 10, AP 14, AP 20 sowie Pluronic RPE 3110 (Tab. 7).

Die Werte in Tab. 7 verdeutlichen, daß die Oberflächenspannung σ in wäßrigen Lösungen nichtionischer polyethoxylierter Tenside wie folgt sinkt:

Lugalvan BNO 24 > Lugalvan BNO 12 > Polyoxyethylenlaurylether > HS-M-Zusätze > Lutensol AP 20 > Lutensol FA 12 > Lutensol AP 14 \approx Pluronic RPE 3110 > Lutensol AP 10.

Mit abnehmendem Ethoxylierungsgrad in den homologen Reihen des Lutensol AP und Lugalvan BNO sinken Oberflächenspannung und kritische Mizellbildungskonzentration.

Der Anstieg der kritischen Mizellbildungskonzentration ($\text{cmc} / (\text{g l}^{-1})$) entsprach folgender Reihe:

Lutensol AP 10 \approx Lutensol FA 12 < Polyoxyethylenlaurylether < Lutensol AP 14 <

Lutensol AP 20 < Pluronic RPE 3110 < Lugalvan BNO 12 < Lugalvan BNO 24.

Demnach zeichnen sich die Nonylphenoethoxylate dadurch aus, daß bereits geringe Konzentrationen zu einer starken Erniedrigung der Oberflächenspannung führen. Ähnlich verhalten sich das Oleylaminethoxylat Lutensol FA 12 und das Propylen-Ethylen-Oxid-Polymer Pluronic RPE 3110. Bei Lösungen mit Lugalvan BNO 12 und BNO 24 bedarf es vergleichsweise hoher Konzentrationen, die bei den untersuchten Tensiden die geringsten Erniedrigungen der Oberflächenspannung hervorriefen.

Bei HS-M-Zusätzen ist die kritische Mizellbildungskonzentration (cmc) bereits nach einer Zugabe von jeweils 10 ml l^{-1} erreicht.

Oberflächenspannung σ und kritische Mizellbildungskonzentration cmc in Wasser (Tab. 7) und Elektrolyt (Tab. 8) zeigten, daß die erhöhte Ionenstärke des Elektrolyten im Vergleich zur wäßrigen Lösung bei den untersuchten nichtionogenen Tensiden zu keiner weiteren Verringerung der cmc [95e, 91] oder veränderten σ führte.

Tab. 8 charakteristische Größen von tensidhaltigen Zinn-Methansulfonsäure-Elektrolyten, σ - Oberflächenspannung, cmc - kritische Mizellbildungskonzentration

Produktname	σ $/(\text{mN m}^{-1})$	cmc	
		$/(\text{g l}^{-1})$	$/(10^{-3} \text{ mol l}^{-1})$
Pluronic RPE 3110	35.96 ± 0.16	0.33 ± 0.20	0.11 ± 0.06
Lutensol BNO 12	46.97 ± 0.27	2.7 ± 0.50	4.11 ± 0.76
HS-M Gemisch	44.70 ± 0.21	(0.38 ± 0.24) fach der angegebenen Dosierung (Kap. 3.1.2)	

4.3 Untersuchungen zur binären Zinn-Silber-Legierungsbildung

Aussagen zur binären Legierungsabscheidung aus AgSnMSA konnten durch potentiodynamische und galvanostatische Untersuchungen in den jeweiligen Rein- und Mischmetallelektrolyten gewonnen werden.

4.3.1 Zykovoltammetrie in methansulfonsauren Silberelektrolyten

Das Redoxverhalten von Silber in zusatzfreiem, komplexbildner- und tensidhaltigen AgMSA-Elektrolyten (Kap. 3.1.4) wurde durch Strom-Spannungs-Kurven charakterisiert, die in der folgenden Abbildung dargestellt sind.

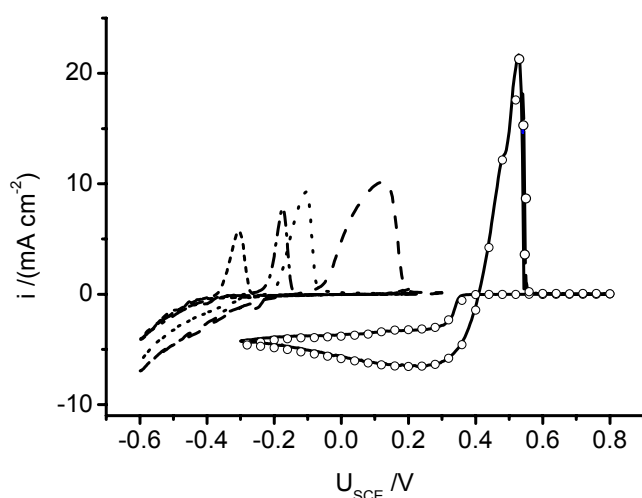
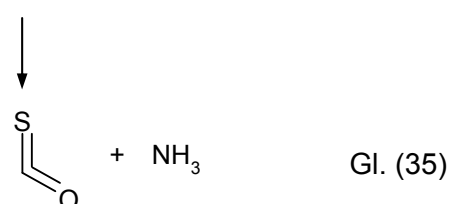
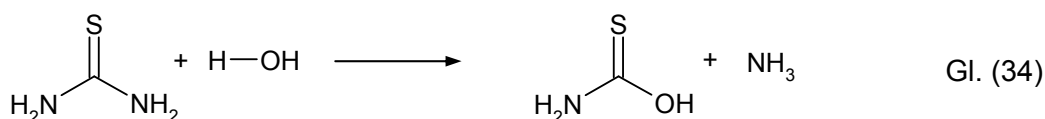
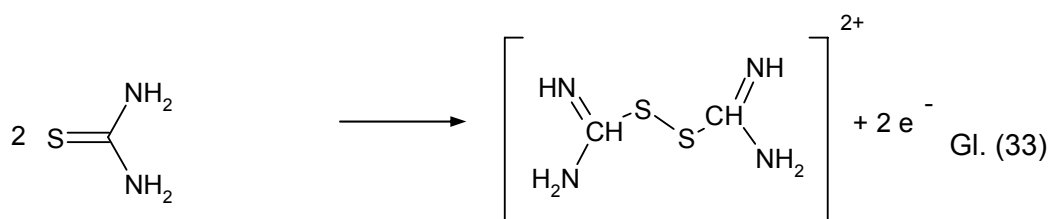


Abb. 46 SPK ($v = 10 \text{ mV s}^{-1}$) in AgMSA mit 0 M (—), 0.05 M (---), 0.1 M (.....), 0.2 M (— · — ·), 0.5 M Thioharnstoff (-----), 0.004 M Polyoxyethylenlaurylether (ooo)

Deutlich wird der silberionenkomplexierende Effekt des Thioharnstoffes (TU) und die damit verbundene Erhöhung der Überspannung [142]. Mit steigender Konzentration an TU erfolgte die Reduktion der Ag(I)-Ionen im Kathodischen, so daß bei einer Konzentration von 0.5 M TU gegenüber dem komplexbildnerfreiem AgMSA-Elektrolyten das Redoxpotential um eine Dekade zu unedleren Potentialen verschoben wurde. Dafür war jedoch, unter Annahme der Bildung des $\text{Ag}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_3^+$ -Komplexes [83], ein fast 20facher Überschuß an TU erforderlich, was darauf hindeutet, daß die Komplexbildung unter den gegebenen Bedingungen (pH-Wert u.ä.) nicht optimal erfolgte. In hier nicht dargestellten zykovoltammetrischen Untersuchungen in metallionenfreier verdünnter MSA (Kap. 3.1.3), ohne und mit 0.2 M TU an Pt, wies die TU-haltige Lösung ab etwa $0.4 \text{ V}_{\text{SCE}}$ einen anodischen Strom auf, der der Zersetzung des Komplexbildners Thioharnstoff $\text{S}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$ zu HSO_4^- zugeschrieben wurde [143, 144]. Die Oxidation zum Formamidindisulfid (Gl. (33)), das nahezu keine Komplexbildung der Silberionen aufweist [145], könnte neben einer säurekatalysierten Hydrolyse des

Thiocarbamid (TU), (Gl. (34)) und dem Zerfall der Thiocarbonsäure zum Carbonylsulfid (Gl. (35)), [146], die mit einer Änderung von pH-Wert und Geruch einhergehen, zum hohen Überschuß des Komplexbildners beigetragen haben. Es werden daher für die Komplexierung von Ag(I) in sauren Elektrolyten nichtaromatische organische Schwefelverbindungen mit einem oder mehreren Thioether- und/oder Etherfunktionen [147] und Stickstoffheterozyklen wie 2-Pyridinthiol und Anilin-2-thiol [145] oder Dimethylhydantoin [46] und andere Imide im Basischen bzw. Neutralbereich [148] vorgeschlagen.



Die Anwesenheit von variierenden Konzentrationen an Polyoxyethylenlaurylether (POELE) (Kap. 3.2) im AgMSA-Elektrolyten hatte keinen Einfluß auf das Abscheidungs- und Auflösungsverhalten von Silber. Die in Abb. 46 nicht dargestellten CV's mit 0.001 und 0.002 M POELE entsprachen denen mit 0.004 M POELE in AgMSA.

4.3.2 Galvanostatische Silberabscheidungen

Reinsilberabscheidungen wurden unter den in Kap. 3.3.2.3 angegebenen Bedingungen ($i = -20 \text{ mA cm}^{-2}$) durchgeführt, um sowohl den Einfluß des Komplexbildners Thioharnstoff (TU) als auch des Tensides Polyoxyethylenlaurylether (POELE) zu verdeutlichen.

Es wurde, wie auch die Strom-Spannungs-Kurven in AgMSA im vorangegangenen Kapitel vermuten ließen, kein Einfluß von Polyoxyethylenlaurylether (POELE) auf die Abscheidungsmorphologie festgestellt. Mit steigender Konzentration an Thioharnstoff (TU) im AgMSA-Elektrolyten nahm dagegen der Einfluß auf die Schichteigenschaften zu. Die makroskopisch weißen Schichten wurden bei zunehmendem TU-Gehalt im Elektrolyten grau bis braun, was durch das verwendete Substrat hervorgerufen worden sein könnte (vgl. nachfolgende Angaben zur Stromausbeute). Gleichzeitig sank das Dendritenwachstum, Feinkristallinität

und Homogenität der Abscheidung nahmen zu (Abb. 47), [142, 69]. Die abnehmende Oberflächenrauigkeit wird auf die Chemisorption von Thioharnstoff (TU) an der abgeschiedenen Oberfläche, über das Schwefelatom, zurückgeführt [149, 150].

Systeme mit 0.2 und 0.5 M Thioharnstoff (TU) waren makroskopisch als auch mikroskopisch analog.

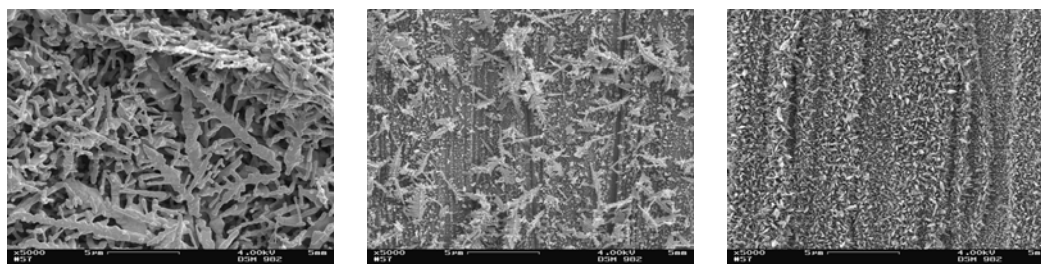
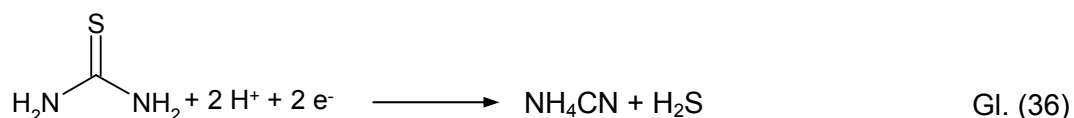


Abb. 47 Silberabscheidungen (1 : 2000) aus AgMSA-Elektrolyten mit 0, 0.05, 0.2 M Thioharnstoff (von links nach rechts), $i = -20 \text{ mA cm}^{-2}$, $Q = -5.9 \text{ C cm}^{-2}$

Die mit EDX analysierten Schichten gaben keinen Hinweis auf einen erhöhten Fremdatomeinbau (O, C, S) bei Verwendung von POELE- und TU-haltigen AgMSA-Elektrolyten.

Die gravimetrisch ermittelten Stromausbeuten (Anhang 6.1) bei zusatzhaltigen Elektrolyten lagen bei etwa 10 %, die aus Strom-Spannungs-Kurven ermittelten Stromausbeuten (Anhang 6.1) bei ca. 30 %. Als Nebenreaktionen werden die Wasserstoffreduktion und die Reduktion von Thioharnstoff zu Cyanamid (Gl. (36)), [151] angesehen.



4.3.3 Zykovoltammetrie in methansulfonsaurem Zinnelektrolyten

Um den direkten Vergleich von Strom-Spannungs-Kurven in AgMSA- (Kap. 4.3.1) und SnMSA-Elektrolyten mit Thioharnstoff (TU) und Polyoxyethylenlaurylether (POELE) zu erhalten, wurden weitere zykovoltammetrische Untersuchungen durchgeführt. Dabei wurde deutlich, daß TU die Strom-Spannungs-Kurven nicht signifikant beeinflusste. POELE, als nichtionisches polyethoxyliertes Tensid, zeigte den bekannten inhibierenden Effekt auf die Reinzinnabscheidung (Kap. 4.1.1), der ab einer Konzentration von 0.002 M POELE konzentrationsunabhängig wurde. Dieser Grenzwert entspricht der 10fachen kritischen Mizellbildungskonzentration in Wasser (Kap. 4.2, Tab. 8).

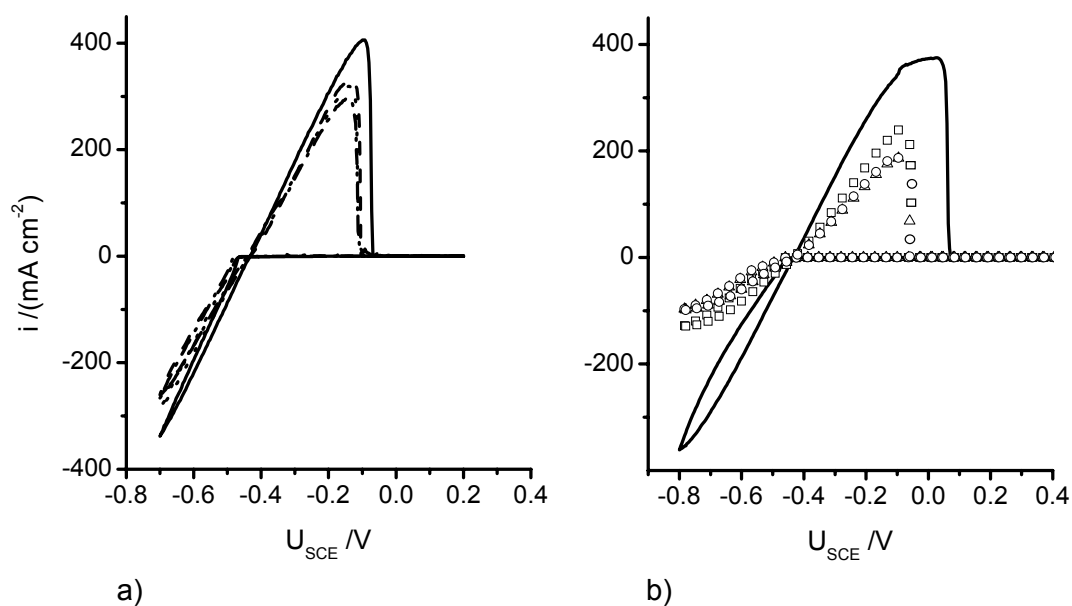


Abb. 48 Zyklovoltammogramme in SnMSA-Elektrolyten, $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$
 a) 0 M (—), 50 mM (---), 200 mM (.....), 500 mM (— · — ·) Thioharnstoff
 b) 0 M (—), 1 mM ($\square \square \square$), 2 mM ($\triangle \triangle \triangle$), 4 mM ($\circ \circ \circ$) Polyoxyethylenlaurylether

4.3.4 Charakterisierung von methansulfonsaurem Zinn-Silber-Elektrolyten

4.3.4.1 Potentiodynamische Untersuchungen in Zinn-Silber-Elektrolyten

Die in den vorangegangenen Kapiteln in den Reinmetallelektrolyten eingesetzten Substanzen Thioharnstoff (TU) und Polyoxyethylenlaurylether (POELE) wurden ebenfalls im AgSnMSA-Elektrolyten (Kap. 3.1.5) zykvoltammetrisch untersucht.

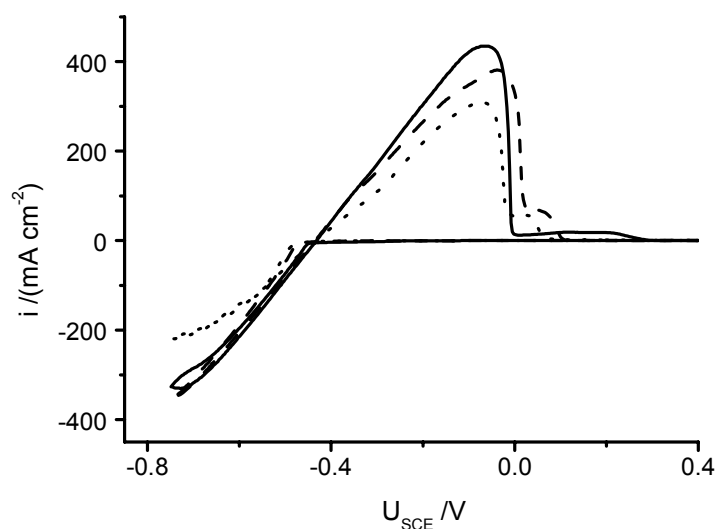


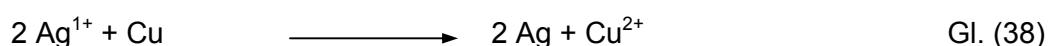
Abb. 49 Zyklovoltammogramme in AgSnMSA-Elektrolyten, $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$
 0,05 M TU (—), 0,2 M TU (---), 0,2 M TU + 0,004 M POELE (.....)

Die Stromspannungskurven im AgSnMSA-Elektrolyten (Abb. 49) wurden vor allem durch die elektrochemische Kinetik der SnMSA bestimmt, die etwa 10fach höhere Stromdichten lieferte als bei Untersuchungen in AgMSA (Abb. 46). Die bereits beschriebene inhibierenden Wirkung des Tensides auf die Zinnabscheidung im Kathodischen wurde ebenso deutlich wie der rezessive Einfluß des Komplexbildners. Die im Bereich von 0 – 0.3 V_{SCE} auftretenden anodischen Ströme könnten ein Indiz für die Ag-Auflösung sein (vgl. Abb. 46).

4.3.4.2 Galvanostatische Abscheidungen aus Zinn-Silber-Elektrolyten

Die für galvanostatische Abscheidungen aus AgSnMSA-Elektrolyten mit Thioharnstoff (TU) und Polyoxyethylenlaurylether (POELE) verwendeten Parameter entsprachen den unter Kap. 3.3.2.3 aufgeführten.

Zu bemerken ist, daß kein TU-freier AgSnMSA-Elektrolyt erzeugt werden konnte, da es zur umgehenden Ag(I)-Reduktion kam Gl. (37), [9, 69]. Außerdem wurde, unabhängig von der vorhandenen TU-Konzentration im Elektrolyten, durch Zementation eine Silberschicht auf dem Cu-Substrat erzeugt, da dieses im stromlosen Zustand eingehängt wurde Gl. (38).



Die makroskopisch grau bis dunkelgrauen Schichten, deren visuelles Erscheinungsbild nur unwesentlich von der Elektrolytzusammensetzung abhing, wurden der Rasterelektronenmikroskopie unterzogen (Abb. 50a – c). Hier nicht dargestellte Abscheidungen aus tensidfreiem AgSnMSA-Elektrolyten zeigten die bekannten und bereits mehrfach erwähnten dendritisch dominierten inhomogenen Bereiche. Bereits durch Zugabe von 0.001 M POELE konnte die Abscheidungsqualität merklich verbessert werden; Konzentrationen über 0.002 M POELE führten zu keinen signifikanten Änderungen der Schichtmerkmale.

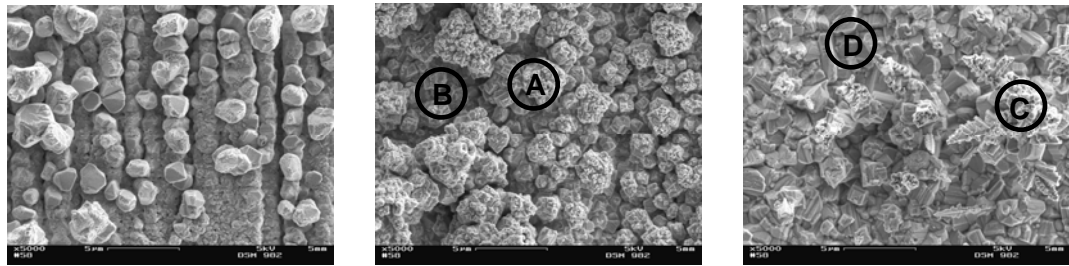


Abb. 50a Abscheidungen (1 : 2000) aus AgSnMSA mit 0.05 M TU, 0.002 M POELE
 von links nach rechts: $i = -100.0, -20.0, -5.0 \text{ mA cm}^{-2}$, $Q = -6.1 \text{ C cm}^{-2}$
 EDX-Punktanalyse: (Differenz zu 100 Atom% entspricht jeweiligem Sn-Gehalt)
 A – 43.98 At % Ag, B – 3.92 At % Ag, C – 62.38 At % Ag, D – 3.38 At % Ag

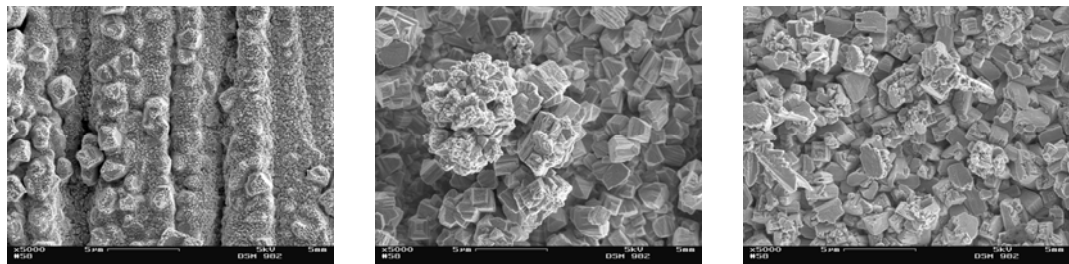


Abb. 50b Abscheidungen (1 : 2000) aus AgSnMSA mit 0.2 M TU, 0.002 M POELE
 von links nach rechts: $i = -100.0, -20.0, -5.0 \text{ mA cm}^{-2}$, $Q = -6.1 \text{ C cm}^{-2}$

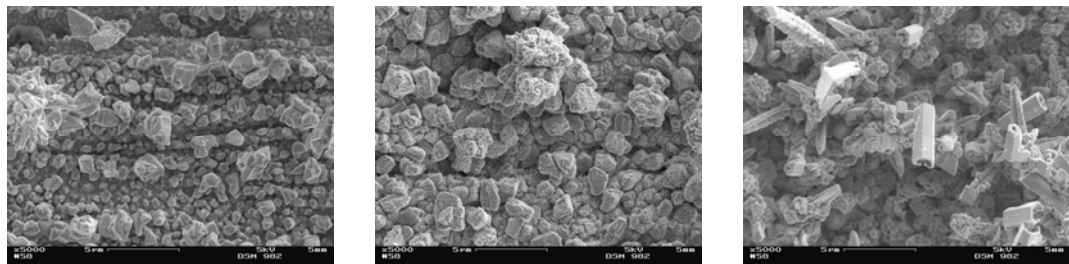


Abb. 50c Abscheidungen (1 : 2000) aus AgSnMSA mit 0.5 M TU, 0.002 M POELE
 von links nach rechts: $i = -100.0, -20.0, -5.0 \text{ mA cm}^{-2}$, $Q = -6.1 \text{ C cm}^{-2}$

Die REM-Aufnahmen (Abb. 50a – c) verdeutlichen die Analogien der Schichten, die aus tensidhaltigen AgSnMSA-Elektrolyten mit steigender TU-Konzentration abgeschieden wurden. Mit zunehmender kathodischer Stromdichte dominierten feinere (vgl. A und C in Abb. 50a), von den Zinnkristalliten (vgl. B und D in Abb. 50a) deutlich zu unterscheidende Strukturen die Abscheidungen. Die bei -20 mA cm^{-2} auftretende relativ kompakte Morphologie wandelte sich in teilweise dendritisch geartete Strukturen und bei Schichten aus AgSnMSA mit 0.5 M TU und 0.002 M POELE in Mikroröhren (Abb. 51) um. Dabei konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden, ob durch Elektrokristallisation oder durch Diffusion innerhalb der etwa dreiwöchigen Lagerung der Proben vor den REM-Aufnahme die Röhren erzeugt wurden.

Die nach [69] erhaltenen homogenen Schichten konnten unter den gegebenen Versuchsbedingungen nicht erhalten werden.

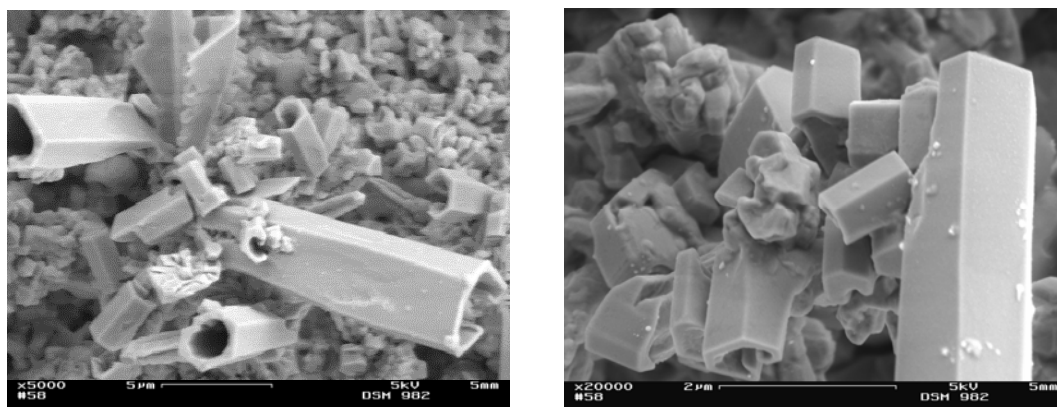


Abb. 51 Mikroröhren (links 1 : 3000, rechts 1 : 11500) bei Abscheidungen auf Kupfer aus AgSnMSA mit 0.5 M TU, 0.002 M POELE, $i = -5.0 \text{ mA cm}^{-2}$, $Q = -6.1 \text{ C cm}^{-2}$

Die mit EDX-Punktanalyse erfolgte stoffspezifische Zuordnung der verschiedenartigen Strukturen wurde bereits erwähnt (s. Abb. 50a) und verdeutlicht, daß die abgeschiedenen Schichten, unabhängig von der TU-Konzentration im Elektrolyten, sowohl silber- als auch zinnreiche Gefüge aufwiesen. Die silberreichsten Formationen gaben in ihrer Zusammensetzung einen Hinweis auf die Ag_3Sn -Phasenbildung (Kap. 4.3.4.3). Die zinnreichen kubischen Strukturen ließen dahingegen auf Reinzinndomänen schließen.

Die durch EDX-Flächenanalyse erhaltenen Resultate (Genauigkeit etwa 90 %) sind im folgenden Diagramm dargestellt. Es zeigte sich, daß das edlere Metall Silber bevorzugt bei kleinen kathodischen Stromdichten abgeschieden wurde [9, 10, 12, 69, 70, 152] und mit steigender Stromdichte einen Grenzwert von 10 – 14 Atomprozent Silber annahm. Die Legierungsabscheidung ist, da das edlere Element bevorzugt bei kleinen Stromdichten abgeschieden wurde, vom normalen Typ.

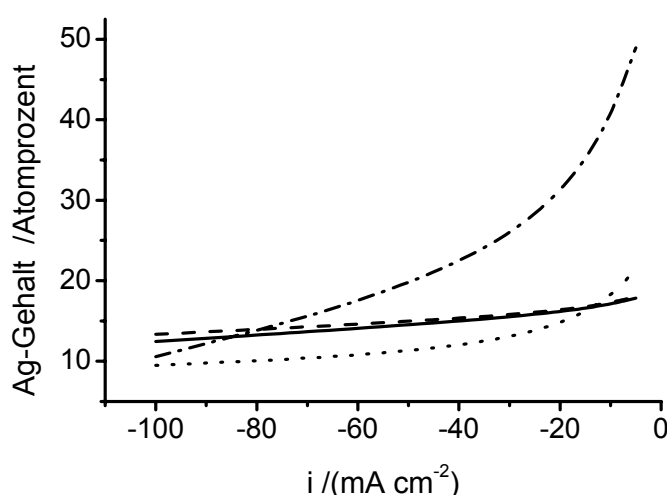


Abb. 52 EDX-Flächenanalyse von Abscheidungen ($Q = -6.1 \text{ C cm}^{-2}$) aus AgSnMSA-Elektrolyten mit Thioharnstoff (TU) und Polyoxyethylenlaurylether (POELE) 0.05 M TU (—), 0.05 M TU + 0.002 M POELE (---), 0.2 M TU + 0.002 M POELE (.....), 0.5 M TU + 0.002 M POELE (—....)

EDX-Analysen bei 10 und 12 kV gaben einen Hinweis auf einen variierenden Ag-Gehalt innerhalb der abgeschiedenen Schicht; bei größerer Eindringtiefe des Elektronenstrahles nahm der Ag-Gehalt ab. Eine detailliertere Charakterisierung von Schichtquerschnitten war nicht möglich, da die verwendeten Cu-Substrate aus mechanischen Gründen dem Kryobrush nicht unterzogen werden konnten und Querschliffe der leicht verschmierbaren Zinnschichten zu Verfälschungen der Oberfläche geführt hätten.

4.3.4.3 Röntgendiffraktometrie an Zinn-Silber-Schichten

Durch Röntgendiffraktometrie sollte der Beweis der Ag_3Sn -Phasenbildung, der mit EDX-Analyse nicht eindeutig erbringbar war, ermöglicht werden.

Dafür wurden die in den vorangegangenen Kapiteln charakterisierten AgSn-Schichten nach Kap. 3.3.3 spezifiziert.

Die Röntgendiffraktogramme der untersuchten AgSn-Schichten besaßen zwischen 34.5° - 40° , bei 52° und 69° Reflexe, die bei Reinzinnabscheidungen nicht auftraten und die den angegebenen Miller'schen Indizes der Ag_3Sn -Phase zugeordnet werden konnten (vgl. Abb. 53). Für alle galvanostatisch erzeugten Schichten (Kap. 3.3.2.3) wurde der (002)/(201) Reflex beobachtet. Die (022)/(221) und (032)/(231) Reflexe wurden dagegen in den verwendeten Elektrolyten lediglich bei einer Abscheidungsstromdichte von $i = -5 \text{ mA cm}^{-2}$ detektiert. Stellvertretend für XRD an AgSn-Schichten aus AgSnMSA-Elektrolyten mit je 0.002 M POELE und 0.05, 0.2 sowie 0.5 M TU steht Abb. 54, die veranschaulicht, daß mit steigender kathodischer Stromdichte die Intensität der (020) und (012)/(211) Reflexe zunahm, was auf einen erhöhten Einbau von Ag in Sn-Schicht schließen läßt (vgl. Kap. 4.3.4.2). Für quantitative Aussagen zum $\text{Ag}_3\text{Sn}:\text{Sn}$ Verhältnis wären Eichaufnahmen erforderlich, die im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt wurden.

Erwähnenswert ist, daß bei keiner AgSn-Schicht Reflexe des kubischen Silbers identifiziert wurden. Was darauf hindeuten könnte, daß die direkte Abscheidung von Ag_3Sn stattfindet, da eine durch Diffusion hervorgerufene Bildung der ϵ -Phase um Ag-Partikel, die in Sn-Schichten eingelagert wurden, nur minimal war [153]. Für eine durch Diffusion bedingte Entstehung von Ag_3Sn sprechen dagegen Untersuchungen von [42, 48] und Aussagen von [32].

Die auf die Angaben in der JCPDS-Datei (Ag_3Sn 44-1300) genormten Intensitäten aller untersuchten Abscheidungen können dem Anhang 6.4, Tab. 12 entnommen werden.

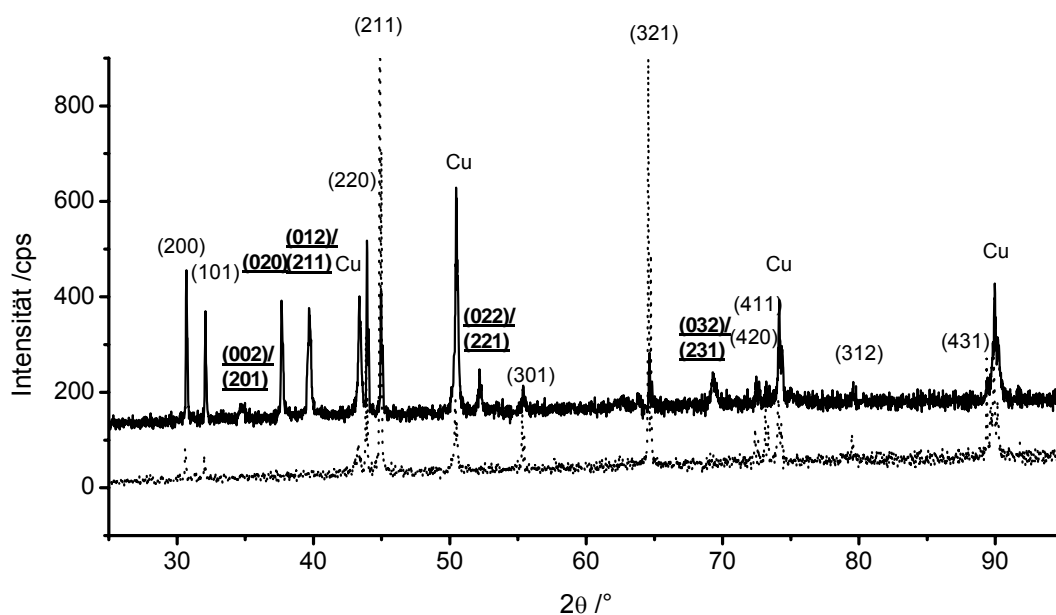


Abb. 53 Röntgendiffraktogramme von Abscheidungen aus AgSnMSA mit 0.05 M TU (—) und aus HS-M-Elektrolyten (.....), $i = -5 \text{ mA cm}^{-2}$, $Q = -6.1 \text{ C cm}^{-2}$
Zuordnung der Miller'schen Indizes zu (Sn)- und (Ag₃Sn)-Reflexen

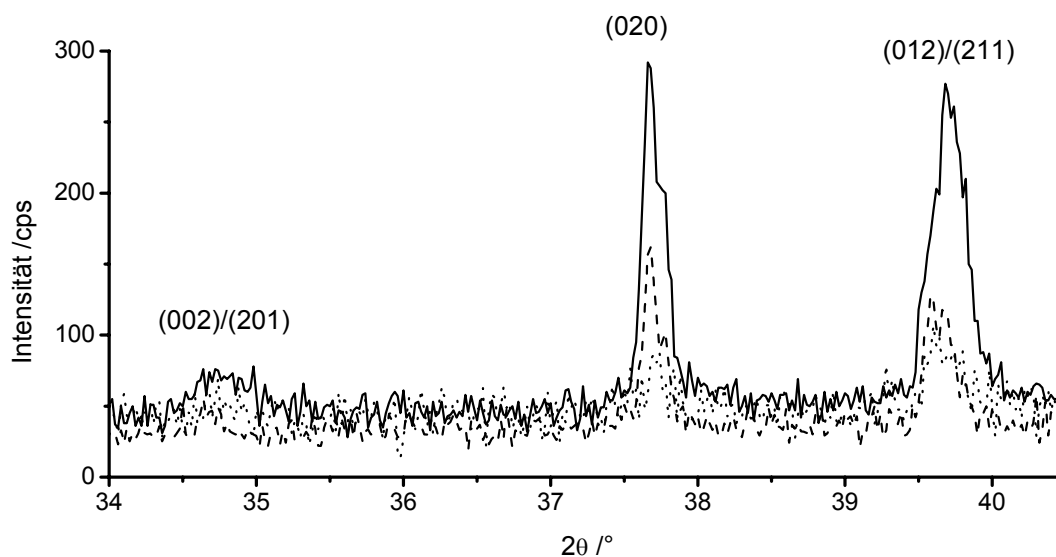


Abb. 54 Röntgendiffraktometrie an Schichten aus AgSnMSA mit 0.05 M TU bei -5 mA cm^{-2} (—), -20 mA cm^{-2} (---), -100 mA cm^{-2} (.....), $Q = -6.1 \text{ C cm}^{-2}$
Zuordnung der Miller'schen Indizes zu (Ag₃Sn)-Reflexen

5 Zusammenfassung und Ausblick

Die EU-Richtlinien zum Verbot von Blei in der Elektronik, die ab dem 01.07.2006 in Kraft treten werden, machen es erforderlich, die diskutierten und sich teilweise bereits in der Produktion befindlichen Alternativen näher zu betrachten. Als bleifreie lötbare Schichten, die vergleichbare bzw. bessere Eigenschaften als Zinn-Blei aufweisen sollen, werden vor allem Abscheidungen auf Zinnbasis gehandelt. Neben Reinzinn spielen dabei binäre und ternäre Zinnlegierungen mit Silber, Kupfer und Bismut eine besondere Rolle (Kap. 1).

Wesentliche Argumente, die für Reinzinn als bleifreie Alternative sprechen, sind die vorliegenden langjährigen Praxiserfahrungen, die bekannten Technologien und Kosten sowie der ohne großen Umstellungsaufwand mögliche Einsatz in bereits bestehenden Anlagen. Reinzinnabscheidungen weisen ein gewisses Risiko zur Whiskerbildung auf, das durch die Prozeßparameter und verwendeten Additivsysteme beeinflusst werden kann. Die durchgeführten Untersuchungen richteten sich auf Effekte und Einflüsse, die durch oberflächenaktive Substanzen in Reinzinnelektrolyten hervorgerufen wurden.

Zudem wurden Zinn-Silber-Abscheidungen, die als whiskerresistent eingestuft werden und mit relativ hohen Abscheidungsstromdichten gefahren werden können, betrachtet.

Die in methansulfonsauren Zinnelektrolyten untersuchten Tenside stellten nichtionische polyethoxylierte Verbindungen mit verschiedenen Grundgerüsten und variierendem Ethoxylierungsgrad dar (Kap. 3.2).

Bei Pluronic RPE 3110 handelt es sich um Copolymer aus Ethylen- und Propylenoxid. Das eingesetzte Lutensol FA 12 ist ein polyethoxyliertes Oleylamin, bei dem der Ethoxylierungsgrad, gleichmäßig aufgeteilt auf zwei Bindungen am Stickstoff, zwölf beträgt. Lutensol AP 10, AP 14 und AP 20 sind Nonylphenoethoxylate mit Ethoxylierungsgraden von zehn, vierzehn bzw. zwanzig. Lugalvan BNO 12 und BNO 24 sind Naphthalinethoxylate mit einem Ethoxylierungsgrad von zwölf und vierundzwanzig.

Die für Referenzzwecke gebrauchten Solderplate HS-M-Zusätze (*high speed matt*) sind kommerzielle Tensidgemische mit geschützter Zusammensetzung.

Wie im folgenden aufgeführt, wurden durch die Kombination verschiedener fundamentaler Methoden einander ergänzende und bestätigende Aussagen gewonnen, die eine breite Charakterisierung von elektrolytisch erzeugten Reinzinn- und Zinn-Silber-Legierungsschichten und deren Elektrolyten zuließ.

Zyklovoltammetrische Studien (Kap. 4.1.1) von methansulfonsauren Zinnelektrolyten mit nichtionischen polyethoxylierten Tensiden standen neben der Charakterisierung galvanostatischer Beschichtungen (Kap. 4.1.3) im Mittelpunkt der Untersuchungen.

Es zeigte sich, daß die Inhibierung der Reinzinnabscheidung durch nichtionische polyethoxylierte Tenside auf Platin- und Nickelsubstrat in der folgenden Weise abnahm:

Pluronic RPE 3110 > Lutensol AP 10 > Lutensol AP 14 > Lutensol AP 20 > Lutensol FA 12 > Lugalvan BNO 12 > Lugalvan BNO 24.

An Platin war die Inhibierung durch die kommerziell erhältlichen Solderplate HS-M-Zusätze am stärksten; auf Nickel lag sie hinter der durch Zusatz von Pluronic RPE 3110 erzielten.

Reines Propylen-Ethylen-Oxid-Polymer war effizienter als die untersuchten Nonylphenol- und Naphthalinethoxylate; Phenolderivate wiederum sind elektrochemisch wirksamer als Naphthalinderivate. Bei den Tensiden mit aromatischer Struktur zeigte sich zudem, daß das Verhältnis von hydrophilem zu hydrophobem Anteil im Molekül einen wesentlichen Einfluß auf die Hemmung der Zinnabscheidung ausübte; ein sinkender Ethoxyierungsgrad bewirkt eine Zunahme der inhibierenden Eigenschaften (Kap. 4.1.1).

Innerhalb homologer Reihen nahm mit steigendem Ethoxyierungsgrad die Stromausbeute zu (Kap. 4.1.2).

Das makroskopische und mikroskopische Erscheinungsbild, das in einem weiten Stromdichtebereich durch Abscheidungen in der Hullzelle ($i = 2.5 - 127 \text{ mA cm}^{-2}$, Kap. 4.1.3.1) beurteilt werden konnte, zeigte den folgenden Trend bezüglich Homogenität, Haftfestigkeit und Schichtqualität:

Pluronic RPE 3110 > Solderplate HS-M > Lutensol FA 12 > Lutensol AP 10 > Lutensol AP 14 > Lutensol AP 20 > Lugalvan BNO 12 > Lugalvan BNO 24.

Für die Phenolderivate Lutensol AP 10, AP 14 und AP 20 sowie die Naphthalinderivate Lugalvan BNO 12 und BNO 24 zeigte sich eine gewisse Konzentrationsabhängigkeit, bei der mit steigendem Tensidgehalt die bei diesen Systemen auftretende schlecht haftende, glänzende Abscheidung zu niederen Stromdichtebereichen hin verschoben wurde. Im mittleren und niedrigen Stromdichtebereich (ca. $5 - 50 \text{ mA cm}^{-2}$) erzeugten die Tenside mit aromatischen Molekülstrukturen homogene mattweiße bis silbrig glänzende Schichten. Elektrolyte mit Pluronic RPE 3110 und Lutensol FA 12 führten dagegen zu leicht grauen, jedoch bei allen Stromdichten gut haftenden Abscheidungen. Makroskopisch als auch mikroskopisch ergaben methansulfonsaure Zinnelektrolyte mit Pluronic RPE 3110 die homogensten Schichten. So war bei einer Abscheidungsstromdichte von 100 mA cm^{-2} die in mikroskopischen Dimensionen erhaltene Bedeckung durch das Polyethylenpropylenoxid vollständiger als durch die Solderplate HS-M-Zusätze, deren dendritische Morphologie mit der der übrigen nichtionischen polyethoxylierten Tenside vergleichbar war.

Mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) konnte, abgesehen von Schichten aus Elektrolyten mit Lugalvan BNO 12 und BNO 24, kein Hinweis auf erhöhten Kohlenstoff- oder Sauerstoffeinbau gefunden werden (Kap. 4.1.1.1.3).

Die Elektrochemische Quarzmikrowaage wurde für die Charakterisierung von Reinzinnabscheidungen mit Pluronic RPE 3110, Lugalvan BNO 12 und BNO 24 sowie den Solderplate HS-M-Zusätzen eingesetzt (Kap. 4.1.3.2). Dabei war bei allen verwendeten Konzentrationen und Substraten der Effekt, daß mit steigender Stromdichte die Rauigkeit der Schichten abnahm, am dominantesten. Die auf der Netzwerkanalyse beruhenden Experimente mit der Schwingquarzmethode, die die Bestimmung von Dämpfungsänderungen zuließ und dadurch Aussagen über Schichtrauigkeiten ermöglichte, wurde durch rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen vervollständigt.

Der Effekt der Schichteinebnung bei steigender Stromdichte war aus Solderplate HS-M und Pluronic RPE 3110-haltigen Elektrolyten auf Kupfer etwas stärker ausgeprägt als auf Goldsubstrat (Kap. 4.1.3.2.1). Für das Polyethylenpropylenoxid zeigte sich zudem eine leichte Konzentrationsabhängigkeit; mit zunehmendem Tensidgehalt wurde das galvanisch abgeschiedene Zinn kohärenter und etwas feinkristalliner.

Bei der höchsten der mit der Quarzmikrowaage verwendeten Stromdichten (20 mA cm^{-2}) wurden auf Kupfer bei Anwesenheit von Pluronic RPE 3110 und Solderplate HS-M-Zusätzen die homogensten Schichten erhalten, darauf folgten die mit den Naphthalinderivaten erzeugten. Schichten mit Lugalvan BNO 12 und BNO 24 wiesen Poren auf, die nicht durch die Signalveränderungen der Quarzmikrowaage, aber durch rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen indiziert wurden. Bei zunehmendem Ladungsfluß verschwanden diese unbeschichteten Bereiche und polygonale Zinnkristallite traten auf. Zur Erzeugung vollständig bedeckender Zinnschichten war die geflossene Ladungsmenge bei den Naphthalinderivaten relevanter als beim Polyethylenpropylenoxidpolymer und den Solderplate HS-M-Zusätzen (Kap. 4.1.3.2.2).

Obgleich bei zykelvoltammetrischen Untersuchungen ein deutlicher Effekt der Tensidkonzentration und des Ethoxylierungsgrades, speziell bei den naphthalin- und phenolhaltigen Inhibitoren, ersichtlich wurde, konnte dieser bei Messungen mit der Elektrochemischen Quarzmikrowaage nicht bestätigt werden. Weder der variierende Ethoxylierungsgrad noch unterschiedliche Konzentrationen der Naphthalinethoxylate führten unter den gegebenen Bedingungen zu signifikanten Frequenz- und Dämpfungsänderungen (Kap. 4.1.3.2.2).

Für wesentliche Aussagen zur Schichtqualität, die bereits während des galvanischen Prozesses gewonnen werden können, kommt der Elektrochemischen Quarzmikrowaage eine große Bedeutung zu. Um detailliertere Informationen zu erhalten, sollten mikroskopische Verfahren ergänzend hinzugezogen werden.

Während elektrochemischer Abscheidungen korrespondierte das Verhalten der Resonanzfrequenzkurve des Schwingquarzes (Frequenzverschiebung und Änderung der Halbwertsbreite) mit dem eines ebenfalls *in situ* eingesetzten Ultraschallmikrofons (Kap. 4.1.3.2.4).

Bei rauen Oberflächen konnte mit der Quarzmikrowaage eine akustische zweite harmonische Schwingung detektiert werden, die durch das nicht laminare Strömungsprofil vor dem Schwingquarz hervorgerufen wurde (Kap. 4.1.3.2.4). Mit der Ermittlung der akustischen zweiten harmonischen Schwingung ist somit ein Parameter für die Beurteilung der Oberflächenqualität zugänglich, der in der Prozeßkontrolle Anwendung finden könnte.

Mit der Elektrochemischen Quarzmikrowaage könnten unter Verwendung von AT- und BT-Quarzschnitten, aufgrund des entgegengesetzten Vorzeichens des Streßkoeffizienten bei ähnlichem Betrag, Aussagen zu Innenspannungen elektrolytisch erzeugter Zinnschichten zugänglich werden. Dies hätte eine kapitale Bedeutung bei der Beurteilung der Whiskerbildung, die von Druck-, jedoch nicht von Zugspannungen ausgelöst wird.

Mit Röntgendiffraktometrie an Reinzinnschichten, durch die Texturkoeffizienten ermittelt wurden, die erste Aussagen zur Tendenz der Whiskerbildung zulassen, wurde festgestellt, daß Abscheidungen aus Elektrolyten mit Pluronic RPE 3110, Lugalvan BNO 12 und BNO 24 sowie Solderplate HS-M-Zusätzen eine eher geringe Neigung zur Whiskerbildung aufweisen sollten (Kap. 4.1.3.3).

Um das Adsorptionsverhalten nichtionischer polyethoxylierter Tenside zu beurteilen, wurden potentiodynamische Untersuchungen mit der Elektrochemischen Quarzmikrowaage an Gold (Kap. 4.1.4.1) und Elektrochemische Impedanzspektroskopie an Kupfer- und Zinnsubstraten (Kap. 4.1.4.2) durchgeführt.

Die Messungen mit dem Schwingquarz erbrachten ebenso wie die Impedanzspektroskopie keinen Nachweis über einen sich vollständig auf der Elektrodenoberfläche ausbildenden Adsorptionsfilm beim Ruhepotential. Für die Impedanzspektroskopie könnte das Arbeiten in metallionenfreier, tensidhaltiger Methansulfonsäurelösung bei kathodischeren Potentialen als dem Ruhepotential, wodurch die Auflösung des Zinnsubstrates verhindert werden soll, zu einer besseren Charakterisierung des Adsorptionsverhaltens in einem für den galvanostatischen Prozeß relevanten Potentialbereich führen.

Die Tensiometrie lieferte Angaben zur Oberflächenspannung und kritischen Mizellbildungskonzentration von Tensidlösungen (Kap. 4.2), die im Kontext mit den beobachteten Einflüssen auf die Elektrodenkinetik und die Schichtmerkmale gesehen werden können.

So wurden für die am stärksten inhibierenden oberflächenaktiven Substanzen Pluronic RPE 3110 und die Phenolderivate der AP-Reihe die kleinsten Werte für die Oberflächenspannung und die geringsten Konzentrationen für die Ausbildung von Mizellen gemessen.

Lugalvan BNO 12 und BNO 24 weisen sowohl relativ hohe Mizellbildungskonzentrationen als auch eine vergleichsweise geringe Abnahme der Oberflächenspannung auf. Bei diesen wie bei allen anderen polyethoxylierten Tensiden zeigte sich, daß bei abnehmendem Ethoxylierungsgrad, d.h. mit zunehmendem hydrophoben Anteil im Molekül, die Oberflächenspannung am weitesten herabgesetzt wurde, was zu der bereits erwähnten stärksten Inhibierung der Zinnabscheidung führte.

Tenside mit einer kleinen Oberflächenspannung und einer geringen kritischen Mizellbildungskonzentration sind demnach optimale Inhibitoren, die jedoch zu Problemen bei der Abwasserbehandlung führen können wie dies bei den Phenolderivaten der Fall ist.

Zudem wurde festgestellt, daß die kommerziell eingesetzten Solderplate HS-M-Zusätze bereits bei etwa der Hälfte, der als optimal angegebenen Konzentration die Mizellbildung und damit die niedrigste Oberflächenspannung erreicht haben. Die Elektrolyse bei herabgesetzter Konzentration könnte klären, ob ein geringerer Gehalt organischer Substanzen zu akzeptablen Schichteigenschaften führt; zumal möglichst kleine Konzentrationen an organischen Zusätzen vorteilhaft bei der Vermeidung von Whiskern sind.

Binäre Legierungsabscheidungen wurden in methansulfonsauren Zinn-Silber-Elektrolyten durchgeführt (Kap. 4.3), bei denen durch ein nichtionisches polyethoxyliertes Tensid die Verbesserung der Schichteigenschaften aufgrund der Inhibierung der Zinnabscheidung und durch die Komplexierung der Silberionen mit Thioharnstoff der Potentialangleich des Silbers hin zum Zinn (Kap. 4.3.4.1) bewirkt wurde. Den Gesetzmäßigkeiten der normalen Legierungsabscheidung folgend, wurde mit EDX bei kleinen Abscheidungsstromdichten ein höherer Silbergehalt in der Schicht nachgewiesen als bei hohen Stromdichten, bei denen der Silbergrenzstrom den limitierenden Parameter für den Silbereinbau darstellte (Kap. 4.3.4.2). Mit Röntgendiffraktometrie wurde die Bildung der intermetallischen Phase Ag_3Sn (ϵ -Phase) nachgewiesen, deren Reflexe mit sinkender Abscheidungsstromdichte an Intensität zunahmen (Kap. 4.3.4.3).

6 Anhang

Dem Anhang sind Formeln und Zahlenwerte, wie Stromausbeuten η , bestimmt aus zykovoltammetrischen Untersuchungen und Abscheidungen auf Hullzellblechen, Impedanzspektren, Texturkoeffizienten von Reinzinnbeschichtungen sowie normierte Parameter aus röntgendiffraktometrischen Messungen beigelegt.

6.1 Stromausbeuten und deren Berechnung

Die Berechnung der Stromausbeute aus zykovoltammetrischen Untersuchungen η_{CV} erfolgte durch Verhältnisbildung der geflossenen kathodischen und anodischen Ladung (Q_{kath} bzw. Q_{anod}) in einem Potentialfenster von 0.5 – (-1.0) V_{SCE} nach:

$$\eta_{CV} = \frac{Q_{kath}}{Q_{anod}} = \frac{I_{Sn^{2+} + 2e \rightarrow Sn} + I_{2H^+ + 2e \rightarrow H_2}}{I_{Sn \rightarrow Sn^{2+} + 2e}} \quad \text{Gl. (39)}$$

Die Stromausbeute η_{HZ} wurde durch Massedifferenzwägung von Abscheidungen in der Hullzelle nach Gl. (40) ermittelt:

$$\eta_{HZ} = \frac{d_{prak}}{d_{theo}} \quad \text{mit} \quad d_{prak} = \frac{\Delta m}{\rho \cdot A} \quad \text{und} \quad d_{theo} = \frac{I \cdot t \cdot M}{F \cdot \rho \cdot A \cdot z} \quad \text{Gl. (40)}$$

Wobei d_{prak} – praktisch abgeschieden Schichtdicke /cm, d_{theo} – theoretisch abgeschiedene Schichtdicke /cm, I – Stromstärke /A, t – Abscheidungsdauer /s, M – Molare Masse /($118.69 \text{ g mol}^{-1}$), F – Faradaykonstante /($96485 \text{ A s mol}^{-1}$), ρ – Dichte von Sn /(7.285 g cm^{-3}), A – beschichtet Fläche /cm², z – Ladungszahl ($z_{Sn(II)} = 2$), Δm – Massedifferenz des Hullzellbleches vor und nach der Abscheidung /g entsprechen.

Die sich bei zykovoltammetrischen Untersuchungen und Abscheidungen in der Hullzelle ergebenden Stromausbeuten η_{CV} bzw. η_{HZ} , sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tab. 9 Stromausbeuten η von Reinzinnabscheidungen aus SnMSA-Elektrolyten unter Zusatz der angegebenen nichtionischen polyethoxylierten Tenside;
Stromausbeuten aus Zyklovoltammetrie η_{CV} und Hullzellabscheidungen η_{HZ}

System	η_{CV}	η_{HZ}
SnMSA-Elektrolyt	0.954 ± 0.001	0.895 ± 0.139
Solderplate HS-M	0.962 ± 0.004	0.649 ± 0.024
0.5 g l^{-1} Pluronic RPE 3110	0.947 ± 0.004	0.978 ± 0.041
1.5 g l^{-1} Pluronic RPE 3110	0.955 ± 0.004	0.933 ± 0.152
5.0 g l^{-1} Pluronic RPE 3110	0.959 ± 0.003	0.764 ± 0.005
0.5 g l^{-1} Lugalvan BNO 12	0.959 ± 0.006	0.974 ± 0.002
1.5 g l^{-1} Lugalvan BNO 12	0.961 ± 0.001	0.925 ± 0.02
5.0 g l^{-1} Lugalvan BNO 12	0.956 ± 0.001	0.893 ± 0.003
0.5 g l^{-1} Lugalvan BNO 24	0.968 ± 0.004	0.985 ± 0.001
1.5 g l^{-1} Lugalvan BNO 24	0.972 ± 0.004	0.941 ± 0.017
5.0 g l^{-1} Lugalvan BNO 24	0.972 ± 0.002	0.845 ± 0.025
0.5 g l^{-1} Lutensol AP 10	0.964 ± 0.005	0.733 ± 0.057
1.5 g l^{-1} Lutensol AP 10	0.971 ± 0.003	0.727 ± 0.032
5.0 g l^{-1} Lutensol AP 10	0.973 ± 0.003	0.602 ± 0.012
0.5 g l^{-1} Lutensol AP 14	0.969 ± 0.005	0.758 ± 0.005
1.5 g l^{-1} Lutensol AP 14	0.975 ± 0.002	0.681 ± 0.021
5.0 g l^{-1} Lutensol AP 14	0.976 ± 0.003	0.585 ± 0.012
0.5 g l^{-1} Lutensol AP 20	0.971 ± 0.003	0.779 ± 0.021
1.5 g l^{-1} Lutensol AP 20	0.976 ± 0.001	0.682 ± 0.066
5.0 g l^{-1} Lutensol AP 20	0.977 ± 0.003	0.645 ± 0.069
0.5 g l^{-1} Lutensol FA 12	0.968 ± 0.006	0.893 ± 0.012
1.5 g l^{-1} Lutensol FA 12	0.973 ± 0.002	0.805 ± 0.009
5.0 g l^{-1} Lutensol FA 12	0.976 ± 0.001	0.641 ± 0.003

Bei Untersuchungen mit der Elektrochemischen Quarzmikrowaage wurde die Stromausbeute η_{EQCM} aus dem Quotienten der experimentell bestimmten Molaren Masse M_{exp} und der molaren Masse von Zinn M_{Sn} ermittelt. M_{exp} wurde, dem Faradayschen Gesetz folgend, aus dem Anstieg der Masseänderung Δm über der geflossenen Ladung ΔQ berechnet; die Masseänderung Δm wurde nach der Gleichung von Sauerbrey (Kap. 2.4.5.1, Gl. (16)) aus der Frequenzänderung Δf zugänglich.

$$\eta_{EQCM} = \frac{M_{exp}}{M_{Sn}} = \frac{\frac{\Delta m}{\Delta Q} F z}{M_{Sn}} \quad \text{Gl. (41)}$$

6.2 Impedanzspektren in tensidfreien und -haltigen Zinnelektrolyten

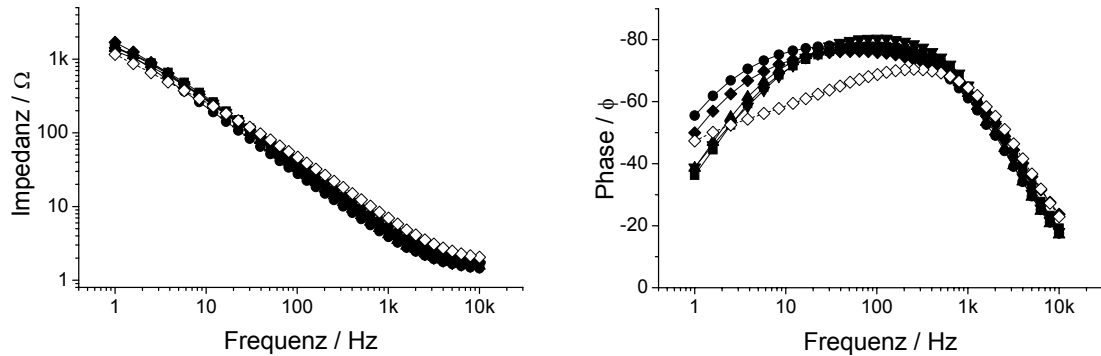


Abb. 55 Bodeplots für tensidfreie und -haltige SnMSA beim OCP an Cu nach 1 min
 (■) SnMSA, (●) HS-M, (□) 1.5 g l⁻¹ RPE 3110, (▲) 1.5 g l⁻¹ BNO 12,
 (▼) 1.5 g l⁻¹ BNO 24, (◇) 10 mM Benzotriazol

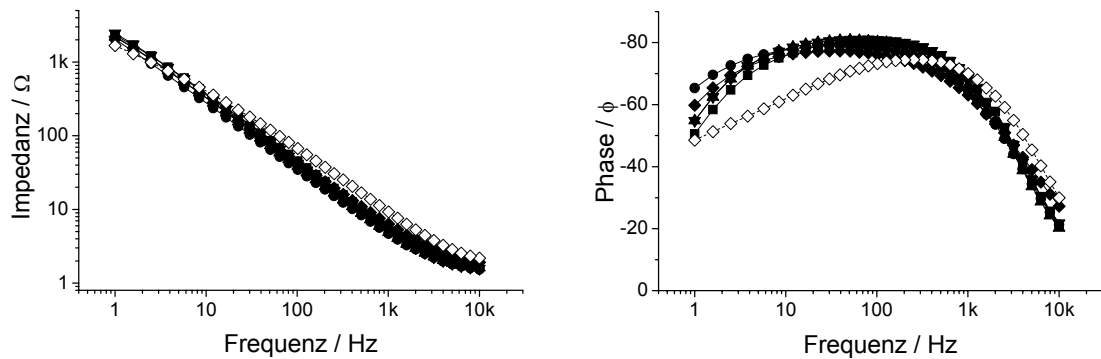


Abb. 56 Bodeplots für tensidfreie und -haltige SnMSA-Elektrolyte beim OCP an Cu,
 Aufnahme nach 30 min
 (■) SnMSA, (●) HS-M, (□) 1.5 g l⁻¹ RPE 3110, (▲) 1.5 g l⁻¹ BNO 12,
 (▼) 1.5 g l⁻¹ BNO 24, (◇) 10 mM Benzotriazol

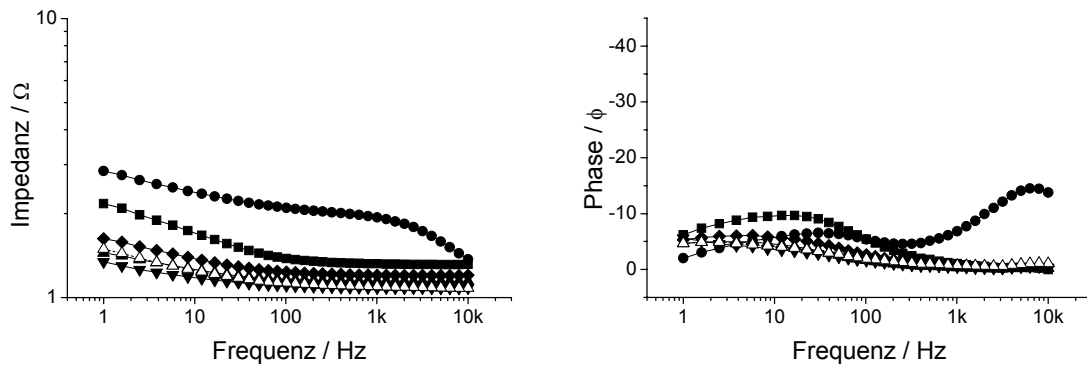


Abb. 57 Bodeplots für tensidfreie und -haltige SnMSA-Elektrolyte an Sn beim Ruhepotential nach 1 min

(■) SnMSA, (●) HS-M, (□) 1.5 g l^{-1} RPE 3110, (▲) 1.5 g l^{-1} BNO 12, (▼) 1.5 g l^{-1} BNO 24, (△) 1.5 g l^{-1} BNO 12 (gealterter Elektrolyt)

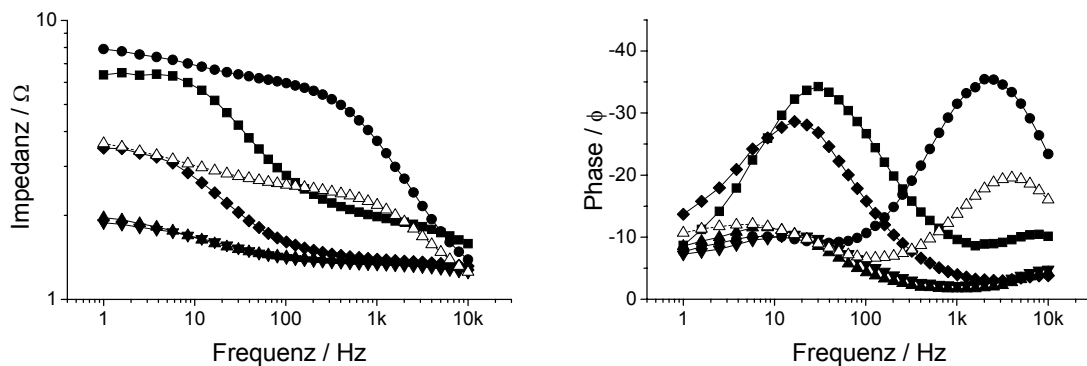


Abb. 58 Bodeplots für tensidfreie und -haltige SnMSA-Elektrolyte beim OCP an Sn, Aufnahme nach 30 min

(■) SnMSA, (●) HS-M, (□) 1.5 g l^{-1} RPE 3110, (▲) 1.5 g l^{-1} BNO 12, (▼) 1.5 g l^{-1} BNO 24, (△) 1.5 g l^{-1} BNO 12 (gealterter Elektrolyt)

6.3 Texturkoeffizienten von Reinzinnschichten

Tab. 10 Texturkoeffizienten $TC_{n(hkl)/i}$ für Reinzinnschichten auf Cu-Substraten; $i = -5, -20$ bzw. -100 mA cm^{-2} , $Q = \text{konst.} = -6.1 \text{ C cm}^{-2}$

	SnMSA-Elektrolyt			HS-M-Elektrolyt			0.5 g l ⁻¹ Pluronic RPE 3110			1.5 g l ⁻¹ Pluronic RPE 3110		
Miller'sche	$TC_{n(hkl)/i}$			$TC_{n(hkl)/i}$			$TC_{n(hkl)/i}$			$TC_{n(hkl)/i}$		
Indizes	-5	-20	-100	-5	-20	-100	-5	-20	-100	-5	-20	-100
(200)	2.52	1.34	2.85	0.13	0.06	1.34	0.10	0.16	2.33	0.12	0.10	2.44
(101)	1.40	1.31	2.27	0.09	0.75	1.88	2.09	1.04	1.04	2.07	1.08	1.37
(220)	0.80	0.39	0.00	0.92	0.57	2.27	0.41	0.03	2.53	0.36	0.36	2.12
(211)	0.92	0.81	1.17	2.34	3.62	1.15	2.75	4.09	0.83	2.54	4.35	0.91
(301)	1.18	1.65	2.64	1.43	1.30	1.22	1.63	1.15	1.27	1.87	1.12	1.31
(112)	0.69	0.97	0.25	0.05	0.43	0.66	0.85	0.47	0.29	0.84	0.48	0.47
(400)	1.54	1.25	1.12	0.00	0.03	0.31	0.00	0.00	0.62	0.00	0.16	0.82
(321)	0.61	0.41	0.49	3.81	3.54	1.25	1.63	3.12	1.04	1.54	3.23	1.07
(420)	0.88	0.78	0.47	0.46	0.28	0.89	0.27	0.02	0.85	0.29	0.25	0.86
(411)	0.50	0.94	0.24	1.00	0.93	0.47	0.55	0.20	0.71	0.62	0.52	0.70
(312)	0.28	0.27	0.24	0.16	0.45	0.28	0.48	0.52	0.03	0.48	0.44	0.26
(431)	0.00	1.47	0.27	0.62	0.05	0.29	0.25	0.32	0.26	0.27	0.03	0.08

	0.5 g l ⁻¹ Lugalvan BNO 12			1.5 g l ⁻¹ Lugalvan BNO 12			0.5 g l ⁻¹ Lugalvan BNO 24			1.5 g l ⁻¹ Lugalvan BNO 24		
Miller'sche	$TC_{n(hkl)/i}$			$TC_{n(hkl)/i}$			$TC_{n(hkl)/i}$			$TC_{n(hkl)/i}$		
Indizes	-5	-20	-100	-5	-20	-100	-5	-20	-100	-5	-20	-100
(200)	0.55	0.11	0.26	0.27	0.11	0.48	0.50	0.27	0.15	0.47	0.18	0.20
(101)	2.07	1.65	1.26	1.19	1.63	1.44	2.18	2.14	1.79	1.59	1.18	1.63
(220)	0.78	0.54	1.36	1.45	1.00	1.25	1.10	0.71	0.60	1.15	1.27	0.14
(211)	1.88	2.72	2.05	2.36	3.19	2.00	1.72	2.24	2.68	1.84	2.43	3.25
(301)	1.96	1.40	2.33	2.19	1.92	1.62	2.18	2.10	1.48	2.18	1.73	1.41
(112)	0.36	0.99	0.37	0.69	0.33	0.77	0.78	0.83	0.96	0.93	0.61	0.89
(400)	0.16	0.00	0.04	0.13	0.00	0.30	0.20	0.02	0.10	0.31	0.07	0.04
(321)	1.12	1.93	2.68	1.64	3.10	2.20	1.09	1.40	1.85	1.33	2.09	2.16
(420)	0.43	0.18	0.76	0.69	0.27	0.53	0.52	0.43	0.40	0.53	0.71	0.06
(411)	0.76	0.58	0.83	0.84	0.56	0.58	0.61	0.85	0.47	0.79	0.86	0.68
(312)	0.59	0.47	0.16	0.50	0.34	0.00	0.66	0.46	0.35	0.51	0.44	0.33
(431)	0.35	0.43	0.31	0.05	0.55	0.33	0.16	0.19	0.00	0.38	0.44	0.00

6.4 Angaben zur Röntgendiffraktometrie an Zinn-Silber-Schichten

Die folgenden Tabellen enthalten die idealen I_{ideal} und die normierten Intensitäten I_{norm}^i der Ag_3Sn -Reflexe, die röntgendiffraktometrisch bei galvanostatischen Abscheidungen ($Q = -6.1 \text{ C cm}^{-2}$) aus methansulfonsaurem Zinn-Silber-Elektrolyten mit Thioharnstoff und Polyoxyethylenlaurylether nachgewiesen wurden. I_{norm}^i entspricht dabei dem Verhältnis $I_{\text{norm}}^i = I_{\text{ideal}} / I_{\text{real}}^i$; I_{ideal} ist die Intensität aus der ICPDS-ICDD Referenzdatenbank (Kap. 3.3.3), I_{real}^i die Intensität des gemessenen Ag_3Sn -Reflexes bei der Abscheidungsstromdichte i .

Tab. 11 ICPDS-ICDD Referenz der Ag_3Sn -Phase (44-1300)

d-Wert /Å	$2\Theta /^\circ$	Miller'sche Indizes	Intensität /Zähler I_{ideal}
3.02735	29.481	(111)	64.3
2.58586	34.661	(002)/(201)	62.9
2.38973	37.608	(020)	98.1
2.27809	39.525	(012)/(211)	127
1.75493	52.071	(022)/(221)	91
1.35764	69.134	(032)/(231)	100

Tab. 12 normierte Intensitäten I_{norm}^i bei galvanostatischen Abscheidungen aus AgSnMSA mit Thioharnstoff (TU) und Polyoxyethylenlaurylether (POELE); Index i kennzeichnet die Abscheidungsstromdichte in mA cm^{-2} , $Q = -6.1 \text{ C cm}^{-2}$

Schichten aus AgSnMSA-Elektrolyt mit 0.05 M TU				
$2\Theta / ^\circ$	Miller'sche Indizes	I_{norm}^{-100}	I_{norm}^{-20}	I_{norm}^{-5}
34.661	(002)/(201)	-	-	-
37.608	(020)	1.06 ± 0.07	1.79 ± 0.47	5.45 ± 3.95
39.525	(012)/(211)	1.01 ± 0.11	1.01 ± 0.15	1.56 ± 0.08
52.071	(022)/(221)	0.61 ± 0.86	0.29 ± 0.42	1.59 ± 0.49
69.134	(032)/(231)	0.51 ± 0.72	0.67 ± 0.02	1.69 ± 0.78
Schichten aus AgSnMSA-Elektrolyt mit 0.05 M TU + 0.002 M POELE				
$2\Theta / ^\circ$	Miller'sche Indizes	I_{norm}^{-100}	I_{norm}^{-20}	I_{norm}^{-5}
34.661	(002)/(201)	0.93 ± 0.22	0.39 ± 0.55	1.03 ± 0.31
37.608	(020)	1.06 ± 0.01	0.43 ± 0.61	2.43 ± 0.19
39.525	(012)/(211)	0.91 ± 0.07	0.92 ± 0.48	1.71 ± 0.07
52.071	(022)/(221)	0.39 ± 0.56	0.34 ± 0.47	0.89 ± 0.04
69.134	(032)/(231)	0.79 ± 0.03	0.31 ± 0.44	0.87 ± 0.02
Schichten aus AgSnMSA-Elektrolyt mit 0.2 M TU + 0.002 M POELE				
$2\Theta / ^\circ$	Miller'sche Indizes	I_{norm}^{-100}	I_{norm}^{-20}	I_{norm}^{-5}
34.661	(002)/(201)	0.31 ± 0.44	0.84 ± 0.09	1.47 ± 0.08
37.608	(020)	0.82 ± 0.05	0.73 ± 0.04	2.17 ± 0.44
39.525	(012)/(211)	0.85 ± 0.08	1.09 ± 0.06	2.46 ± 0.24
52.071	(022)/(221)	0.33 ± 0.47	0.35 ± 0.49	0.95 ± 0.19
69.134	(032)/(231)	0.83 ± 0.07	0.55 ± 0.07	0.85 ± 0.07
Schichten aus AgSnMSA-Elektrolyt mit 0.5 M TU + 0.002 M POELE				
$2\Theta / ^\circ$	Miller'sche Indizes	I_{norm}^{-100}	I_{norm}^{-20}	I_{norm}^{-5}
34.661	(002)/(201)	0.56 ± 0.79	0.99 ± 0.01	1.54 ± 0.66
37.608	(020)	0.85 ± 0.01	1.17 ± 0.17	1.72 ± 0.05
39.525	(012)/(211)	0.99 ± 0.14	1.33 ± 0.07	2.07 ± 0.45
52.071	(022)/(221)	0.51 ± 0.72	0.70 ± 0.09	0.89 ± 0.21
69.134	(032)/(231)	0.43 ± 0.61	0.39 ± 0.55	0.82 ± 0.12

Referenzen

- [1] B.F. Müller, *Zinntaschenbuch*, 2. Auflage, Metall Verlag GmbH Berlin, 1981
a) S. 57 ff b) S. 160 ff c) S. 148 d) S. 42
- [2] F. Honselmann, D. Guhl, *Metalloberfl.* **55** (2001) (9) 33
- [3] T.W. Jelinek, *Praktische Galvanotechnik*, 5. Auflage, Eugen G. Leuze Verlag, 1997
a) S. 392 f b) S. 372 c) S. 50
- [4] P. Wölflick, *c't* **20** (2001) 202
- [5] B. Kim, T. Ritzdorf, *J. Electrochem. Soc.* **150** (2003) C577
- [6] W.J. Plumbridge, *Solder. Surf. Mt. Tech.* **12** (2000) 32
- [7] Soldering technology centre <http://www.lead-free.org>
- [8] H.-J. Schreier, 23. Ulmer Gespräch der DGO (2001) 111
- [9] M. Jordan, *Galvanotechnik* **92** (2001) 1225
- [10] Interfinish, 15. Weltkongreß, 13. – 15. September 2000, Garmisch-Partenkirchen
- [11] M. Schlesinger, M. Paunovic, *Modern Electroplating*, Fourth Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York; Chichester; Weinheim; Brisbane, Singapore; Toronto (2000)
S. 241
- [12] H.U. Eckert, J. Heyer, *Galvanotechnik* **91** (2000) 2756
- [13] M. Jordan, R. Lawson, *T. I. Met. Finish.* **78** (2000) B82
- [14] I. Yanada, D. Gudeczauskas, Proceedings/AESF SUR/FIN, Annual International Technical Conference: 21. – 24. June 1999, Cincinnati, Ohio (1999) 457
- [15] A.Z. Miric, A. Grusd, *Solder. Surf. Mt. Tech.* **10** (1998) 19
- [16] N.-C. Lee, *Solder. Surf. Mt. Tech.* **9** (1997) 65
- [17] A. Rahn, *Bleifrei Löten*, 1. Auflage, Eugen G. Leuze Verlag, 2004, a) S. 40
- [18] J. Lau, N. Hoo, R. Horsley, J. Smetana, D. Shangguan, W. Dauksher, D. Love, I. Menis, B. Sullivan, *Solder. Surf. Mt. Tech.* **16** (2004) 46
- [19] R. Ludwig, N.-C. Lee, C. Fan, Y. Zhang, *Solder. Surf. Mt. Tech.* **14** (2002) 19
- [20] Zentralverband Elektrotechnik und Elektronikindustrie – <http://www.zvei.org/bleifrei>
- [21] S.M. Arnold, *Plating* **53** (1966) 96
- [22] M. Jordan, *Metalloberfl.* **50** (1996) (11) 891
- [23] Y. Zhang, C. Xu, C. Fan, J.A. Abys, *Metalloberfl.* **54** (2000) (5) 30
- [24] T. Kakeshita, K. Shimizu, R. Kawanaka, T. Hasegawa, *J. Mat. Sci.* **17** (1982) 2560
- [25] Y. Zhang, J.A. Abys, *Circuit World* **25** (1998) 30
- [26] S.H. Liu, C. Chen, P.C. Liu, T. Chou, *J. Appl. Phys.* **95** (2004) 7742
- [27] R. Schetty, *Plat. Surf. Finish.* **90** (2003) 48
- [28] K. Whitlaw, J. Crosby, *Metalloberfl.* **57** (2003) (6) 19

-
- [29] K.N. Tu, *Phys. Rev. B* **49** (1994) 2030
- [30] A. Stütz, P. Zurschmiede, *Galvanotechnik* **101** (2003) 2185
- [31] R. Schetty, K. Hwang, *PLUS* **6** (2004) 1439
- [32] M. Jordan, Tagungsband Oberflächentage, 22. - 24. September 2004, Dresden, S. 40
- [33] Y. Kariya, C. Gagg, W.J. Plumbridge, *Solder. Surf. Mt. Tech.* **13** (2001) 39
- [34] W.J. Plumbridge, *Solder. Surf. Mt. Tech.* **16** (2004) 13
- [35] <http://web.met.kth.se/dct/pd/>
- [36] http://www.cyberbuzz.gatech.edu/asm_tms/phase_diagrams/
- [37] V. Rößiger, *Metalloberfl.* **54** (2000) (11) 60
- [38] S. Arai, T. Watanaba, *Denki Kagaku* **65** (1997) 1097
- [39] S. Arai, H. Akatsuka, N. Kaneko, *J. Electrochem. Soc.* **150** (2003) C730
- [40] J.Cl. Puippe, W. Fluehmann, *Plat. Surf. Finish.* **70** (1983) 46
- [41] T. Kondo, K. Obata, T. Takeuchi, S. Masaki, *Plat. Surf. Finish.* **85** (1998) 51
- [42] Y. Fujiwara, Y. Yarimizu, H. Enomoto, T. Narahara, K. Funada, *Proceedings of the Third International Symposium on Electrochemical Society* 99-34 (2000) 363
- [43] Y. Fujiwara, H. Enomoto, T. Nagao, H. Hoshika, *Surf. Coat. Tech.* **169 – 170** (2003) 100
- [44] N. Kaneko, Y. Shiraya, S. Arai, N. Shinohara, *Electrochemistry (Tokyo, Jpn.)* **71** (2003) 322
- [45] R. Freudenberger, *Galvanotechnik* **102** (2004) 343
- [46] T. Ise, M. Yuasa, I. Sekine, Y. Shindou, *Hyanen Gijutsu* **49** (1998) 1310
- [47] H. Leidheiser, Jr., A.R.P. Ghuman, *J. Electrochem. Soc.* **120** (1973) 484
- [48] O. Kurtz, R. Herber, K. Crämer, H. Meyer, N. Kanani, *Galvanotechnik* **101** (2003) 92
- [49] Y. Nakamura, Y. Sakakibara, Y. Watanabe, Y. Amamoto, *Solder. Surf. Mt. Tech.* **10** (1998) 10
- [50] W.K. Choi, H.M. Lee, *J. Electron. Mater.* **29** (2000) 1207
- [51] K.C. Chan, Z.W. Zhong, K.W. Ong, *Solder. Surf. Mt. Tech.* **15** (2003) 46
- [52] L.C. Shiau, C.E. Ho, C.R. Kao, *Solder. Surf. Mt. Tech.* **14** (2002) 25
- [53] W.K. Choi, H.M. Lee, *J. Electron. Mater.* **28** (1999) 1251
- [54] C.E. Ho, Y.L. Lin, C.R. Kao, *Chem. Mater.* **14** (2002) 949
- [55] P.G. Harris, K.S. Chaggar, *Solder. Surf. Mt. Tech.* **10** (1998) 38
- [56] I. Yanada, M. Tsujimoto, T. Okada, T. Oka, H. Tsubokura (C. Uyemura & Co, Osaka-shi Osaka (JP)): *Tin-copper alloy electroplating bath and plating process therewith*; EP 1 001 054 A2 (2000)
- [57] S. Choi, T.R. Bieler, K.N. Subramanian, J.P. Lucas, *Solder. Surf. Mt. Tech.* **13** (2001) 26

-
- [58] P. Kühlkamp, *Galvanotechnik* **95** (2004) 2119
- [59] M. Fukuda, K. Imayoshi, Y. Matsumoto, *Electrochim. Acta* **47** (2001) 459
- [60] M. Jordan, *T. I. Met. Finish.* **75** (1997) 149
- [61] Y. Sadana, R.N. Geyde, S. Ali, *Surf. Coat. Tech.* **27** (1986) 151
- [62] Y. Sadana, T.K. Venkatachalam, *Met. Finish.* **80** (1982) (4) 61
- [63] G.A. Kurnoskin, E.G. Ivashkin, V.N. Flerov, *Prot. Met.* **25** (1989) 532
- [64] R. Biedorf, Th. Seidowski, K. Drescher, *Galvanotechnik* **85** (1994) 4187
- [65] K. Madry, J. Przulski, A.N. Popow, M. Tiutina, *Oberfläche – Surface* **21** (1980) 351
- [66] S.K. Kang, S. Buchwalter, C. Tsang, *J. Electron. Mater.* **29** (2000) 1278
- [67] W.H. Tao, *Chem. Mater.* **13** (2001) 1051
- [68] J. Katayama, K. Okuno, *Met. Finish.* **94** (1996) 12
- [69] F. Fukuda, I. Kohei, M. Yasumichi, *J. Electrochem. Soc.* **149** (2002) C244
- [70] B. Kim, T. Ritzdorf, *J. Electrochem. Soc.* **150** (2003) C53
- [71] L.L. Ye, Z.H. Lai, J. Liu, A. Thölén, *Solder. Surf. Mt. Tech.* **13** (2001) 16
- [72] A.J. Bard, R. Parson, J. Jordan (Hrsg.): *Standard Potentials in Aqueous Solution*, Dekker, New York, Basel, 1985
- [73] M. Jordan, *Die galvanische Abscheidung von Zinn und Zinnlegierungen*, Eugen G. Leuze Verlag, 1993
a) S. 292 ff b) S. 79 c) S. 168 f d) S. 74 ff e) S. 53 f) S. 154 ff
g) S. 121
- [74] D. Guhl, F. Honselmann, *Metalloberfl.* **54** (2000) (4) 34
- [75] S. Berger, *Metalloberfl.* **58** (2004) (9) 24
- [76] Y.-H. Yau, *Electrochemical Society Proceedings*, Vol. **99-33**, 284
- [77] N.M. Martyak, R. Seefeldt, *Galvanotechnik* **102** (2004) 2372
- [78] K. Müller, E. Raub, *Metalloberfl.* **15** (1961) 262
- [79] J. Vaid, T.L. Rama Char, *J. Electrochem. Soc.* **104** (1957) 282
- [80] E. Grünwald, C. Várhelyi, Cs. Várhelyi Jr., *Galvanotechnik* **102** (2004) 324
- [81] E. Grünwald, C. Várhelyi, Cs. Várhelyi Jr., *Galvanotechnik* **102** (2004) 1142
- [82] D. Dobos, *Electrochemical Data*, Akademiai Kiado, Budapest, 1975
- [83] K.B. Jazimirski, W.P. Wassiljew, *Instabilitätskonstanten von Komplexverbindungen*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1963
- [84] J. Crosby, D. Lau, Tagungsband Oberflächentage 22. – 24. September 2004, Dresden, S. 32
- [85] N. Kaneko, N. Shinohara, H. Nezu, *Electrochim. Acta* **36** (1991) 985
- [86] H.D. Hedrich, E. Raub, *Metalloberfl.* **31** (1977) 97
- [87] M. Goodenough, K.J. Whitlaw, *T. I. Met. Finish.* **67** (1989) 44

-
- [88] I.S. Zavarine, O. Khaselev, Y. Zhang, *J. Electrochem. Soc.* **150** (2003) C202
- [89] A. Aragón, M.G. Figueroa, R.E. Gana, J.H. Zagal, *J. Appl. Electrochem.* **22** (1992) 558
- [90] A. Kozawa, E. Yeager, *Electrochem. Technol.* **3** (1965) 133
- [91] S. Meibuhr, E. Yeager, A. Kozawa, F. Hovorka, *J. Electrochem. Soc.* **110** (1963) 190
- [92] N. Kaneko, N. Shinohara, H. Nezu, *Electrochim. Acta* **37** (1992) 2403
- [93] N. Kaneko, H. Nezu, *J. Appl. Electrochem.* **19** (1989) 387
- [94] R. Landsberg, H. Bartelt, *Elektrochemische Reaktionen und Prozesse*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1977
a) S. 95 ff b) S. 52 f c) S. 29 ff d) S. 46 e) S. 211
- [95] H.D. Dörfler, *Grenzflächen- und Kolloidchemie*, VCH Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, 1994
a) S. 143 ff b) S. 143 f c) S. 115 ff d) S. 197 f e) S. 204
- [96] M. Fukuda, K. Imayoshi, Y. Matsumoto, *Surf. Coat. Tech.* **169-170** (2003) 128
- [97] N. Wiberg (Ed.) *Holleman-Wiberg - Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1995
a) S. 245 ff b) S. 1838 ff
- [98] W. Plieth, *Electrochim. Acta* **37** (1992) 2115
- [99] W. Plieth, *Metalloberfl.* **44** (2) (1990) 67
- [100] J.R. MacDonald, *Impedance Spectroscopy*, John Wiley Sons, New York, 1987
- [101] N.M. Martyak, R. Seefeldt, *Electrochim. Acta* **49** (2004) 4303
- [102] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, 2nd Edition, John Wiley Sons, New York, 2001
a) S. 261 ff b) S. 680 ff c) S. 368 ff d) S. 544 ff
- [103] D. Bona, T.W. Jelinek, *Prozeßbegleitende Analytik in der Galvanotechnik*, 1. Auflage, Eugen G. Leuze Verlag, 1999
- [104] R. Schumacher, *Chem. unserer Zeit* **33** (1999) 268
- [105] D.A. Buttry, M.D. Ward, *Chem. Rev.* **92** (1992) 1355
- [106] R. Schumacher, *Angew. Chem.* **102** (1990) 347
- [107] *Electrochim. Acta* **45** (2000) 3612
- [108] D. Johannsmann, K. Mathauer, G. Wegner, W. Knoll, *Phys. Rev. B* **46** (1992) 7808
- [109] H.L. Bandey, S.J. Martin, R.W. Cernosek, A.R. Hillman, *Anal. Chem.* **71** (1999) 2205
- [110] B. Du, I. Goubaidouline, D. Johannsmann, *Langmuir* **20** (2004) 10617
- [111] G. Sauerbrey, *Z. Phys.* **155** (1959) 206
- [112] R. Schumacher, G. Borges, K.K. Kanazawa, *Surf. Sci.* **163** (1985) L621
- [113] A. Bund, O. Schneider, V. Dehnke, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4** (2002) 3552

-
- [114] L. Daikhin, M. Urbakh, *Faraday Discuss.* **107** (1997) 27
- [115] L. Daikhin, E. Gileadi, G. Katz, V. Tsionsky, M. Urbakh, D. Zagidulin, *Anal. Chem.* **74** (2002) 554
- [116] R. Etchenique, V.L. Brudny, *Langmuir* **16** (2000) 5064
- [117] A. Bund, M. Schneider, *J. Electrochem. Soc.* **149** (2002) E331
- [118] A. Bund, *J. Solid State Electr.* **8** (2004) 182
- [119] R. Etchenique, T. Buhse, *Analyst* **125** (2000) 785
- [120] D. Johannsmann, *J. Appl. Phys.* **89** (2001) 6356
- [121] T. Küssner, M. Wünsche, R. Schumacher, *Surf. Sci.* **477** (2001) 102
- [122] M. Wünsche, H. Meyer, R. Schumacher, S. Wasle, K. Doblhofer, *Z. Phys. Chem.* **208** (1999) 225
- [123] C.J. Smithells, E.A. Brandes (Ed.), *Smithells metals reference book*, 7. Auflage, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1992, 4-22
- [124] U.F. Kocks, C.N. Tomé, H.-R. Wenk, *Texture and anisotropy preferred orientations in polycrystals and their effect on materials properties*, Cambridge University Press, Cambridge, 1998
- [125] I.V. Todorov, *Galvanotechnik* **81** (1990) 1662
- [126] T.T. Hitch, *Circuit World*, **16** (1990) (2) 41
- [127] A. Bund, G. Schwitzgebel, *Electrochim. Acta* **45** (2000) 3703
- [128] R. Lucklum, S. Schranz, C. Behling, F. Eichelbaum, P. Hauptmann, *Sens. Actuators A* **60** (1997) 40
- [129] V.M. Mecea, J.O. Carlsson, R.V. Bucar, *Sens. Actuators A* **53** (1996) 371
- [130] O. Galdikiené, Z. Mockus, *J. Appl. Electrochem.* **24** (1994) 1009
- [131] G.-S. Tzeng, *Plat. Surf. Finish.* **82** (1995) 67
- [132] R. Penner, *J. Phys. Chem. B* **105** (2001) 8672
- [133] E.P. EerNisse, *J. Appl. Phys.* **43** (1972) 1330
- [134] S. Wehner, K. Wondraczek, D. Johannsmann, A. Bund, *Langmuir* **20** (2004) 2356
- [135] K. Wondraczek, D. Johannsmann, A. Bund, *Langmuir* **23** (2004) 10346
- [136] E. Bahena, P.F. Méndez, Y. Meas, R. Ortega, L. Salgado, G. Trejo, *Electrochim. Acta* **49** (2004) 989
- [137] M. Eiermann, S. Faßbender, T. Heidenfelder, W. Hesse, H. Witteler in Tagungsband Oberflächentage, 18. – 20. September 2002, Freiburg, S. 36 ff
- [138] R. Ravichandran, S. Nanjundan, N. Rajendran, *J. Appl. Electrochem.* **34** (2004) 1171
- [139] J.B. Matos, E. D'Elia, O.E. Barcia, O.R. Mattos, N. Pébère, B. Tribollet, *Electrochim. Acta* **46** (2001) 1377
- [140] A. Survila, Z. Mockus, S. Kanapeckaitė, *T. I. Met. Finish.* **80** (2002) 85

-
- [141] M. Ash, I. Ash, *Handbook of Industrial Surfactants*, Volume 1, Second Edition, Gower, 1997
- [142] G.I. Lacconi, V.A. Macagno, *Electrochim. Acta* **39** (1994) 2605
- [143] M. Yan, K. Liu, Z. Jiang, *J. Electroanal. Chem.* **408** (1996) 225
- [144] A.E. Bolzán, R.C.V. Piatti, R.C. Salvaezza, A.J. Ariva, *J. App. Electrochem.* **32** (2002) 611
- [145] M. Jordan, *T. I. Met. Finish.* **80** (2002) (3) 97
- [146] S. Hauptmann, *Organische Chemie*, 3. Auflage, Deutscher Verlag für Grundstoff-industrie, Leipzig, 1991
- [147] M. Dietterle, M. Jordan, G. Strube (Schlötter), *Elektrolyt und Verfahren zur Abscheidung von Zinn-Silber-Legierungsschichten und Verwendung des Elektrolyten*, DE 100 26 680 (2002)
- [148] N. Brown, C. Doyle, M. Toben, D. Marcktell (Learonal), *Electrolyte and Tin-Silver Electroplating Process*, US 62 10 556 (2001)
- [149] B. Reents, W. Plieth, V.A. Macagno, G.I. Lacconi, *J. Electroanal. Chem.* **453** (1998) 121
- [150] M. Fleischmann, I.R. Hill, G. Sundholm, *J. Electroanal. Chem.* **157** (1983) 359
- [151] E.E. Farndon, F.C. Walsh, S.A. Campbell, *J. Appl. Electrochem.* **25** (1995) 574
- [152] B. Kim, T. Ritzdorf, *J. Electrochem. Soc.* **150** (2003) C577
- [153] F. Guo, S. Choi, J.P. Lucas, K.N. Subramanian, *Solder. Surf. Mt. Tech.* **13** (2001) 7